



Gazéification de la biomasse en réacteur à flux entraîné : études expérimentales et modélisation

Joseph Billaud

► To cite this version:

Joseph Billaud. Gazéification de la biomasse en réacteur à flux entraîné : études expérimentales et modélisation. Génie des procédés. Ecole des Mines d'Albi-Carmaux, 2015. Français. NNT : 2015EMAC0010 . tel-01291801

HAL Id: tel-01291801

<https://theses.hal.science/tel-01291801>

Submitted on 5 Apr 2016

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



THÈSE

En vue de l'obtention du

DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ DE TOULOUSE

Délivré par :

l'École Nationale Supérieure des Mines d'Albi-Carmaux conjointement avec l'INP Toulouse

Présentée et soutenue le (02/12/2015) par :

JOSEPH BILLAUD

**Gazéification de la biomasse en réacteur à flux entrainé :
études expérimentales et modélisation**

JURY

HERVÉ JEANMART	Professeur, Université Catholique de Louvain	Rapporteur
FRÉDÉRIC MARIAS	Professeur, Université de Pau et des Pays de l'Adour	Rapporteur
JEAN-MICHEL COMMANDRÉ	Chercheur, CIRAD Montpellier	Examineur
ROGER GADIOU	Professeur, Université de Haute Alsace	Président du Jury
SYLVAIN SALVADOR	Professeur, École des Mines d'Albi-Carmaux	Directeur
SYLVIE VALIN	Chercheur, CEA Grenoble	Co-directeur

École doctorale et spécialité :

MEGEP : Génie des procédés et de l'Environnement

Unité de Recherche :

Centre RAPSODEE, CNRS - UMR 5302, École des Mines d'Albi-Carmaux

Directeur(s) de Thèse :

Sylvain Salvador et Sylvie Valin

Rapporteurs :

Frédéric Marias et Hervé Jeanmart

Remerciements

Ce manuscrit est le résultat de 3 ans de travail, soit environ 12 % de mon temps sur cette terre. La réalisation d'une thèse est une véritable aventure et il est de tradition de rendre justice à tous ses acteurs en les remerciant. Car si je suis indubitablement l'acteur principal de cette histoire, de nombreuses personnes ont contribué par leur présence, leurs conseils et leur attention à son heureux aboutissement.

Je souhaite remercier en premier lieu, les membres du jury qui ont accepté de lire mes travaux et de les critiquer. Le Pr. Roger Gadiou qui a présidé le jury, les Pr. Frederic Marias et Hervé Jeanmart qui ont accepté d'être rapporteurs et le Dr. Jean-Michel Commandré. Je vous remercie tous pour vos remarques et pour la discussion intéressante que nous avons eue durant la soutenance.

Sylvain je veux te remercier pour ta présence et tes conseils durant ces trois années. Je suis sincèrement impressionné par ta capacité à prendre du recul, ta disponibilité ainsi que par ton habileté à viser juste. Merci aussi pour ton accueil toujours impeccable lors de mes campagnes d'essai à Albi.

Chère Sylvie je te remercie tout spécialement. Premièrement pour m'avoir choisi pour cette thèse, mais surtout pour ta gentillesse, ta disponibilité, ton travail et ton soutien dans les moments plus chaotiques. Je suis très heureux d'avoir travaillé avec toi à bientôt !

Je veux remercier toute l'équipe du LTCB qui m'a accueilli, aidé et avec qui j'ai passé 3 belles années. Merci Serge et Isabelle qui en tant que chefs de labo m'ont fourni le soutien nécessaire à la bonne marche de mon travail. Un merci tout spécial pour l'équipe GASPARD avec Marine et Gilles, ça a été un vrai plaisir de travailler et de discuter avec vous. Ensuite, dans le désordre j'aimerais remercier Guillaume (tu vas devoir trouver une autre victime si tu veux manger des frites), Thierry, Christian, Pierre pour les nombreuses et intéressantes discussions scientifiques ou non que nous avons eues. Merci Sébastien et Hélène pour votre disponibilité, votre travail de ouf mais surtout pour votre bonne humeur ! Merci à Capucine pour les soirées foot et pour ton énergie. Je tâche de prendre exemple.

Nous passons maintenant aux remerciements larmoyants : un merci tout particulier aux 3 autres thésards qui ont bûché et soutenu leurs thèses en même temps que moi, j'ai nommé Marion, Elvira et Mika. Marion merci pour ton regard acide et décomplexé sur la vie et les événements. Tu es une source d'étonnement quasi-permanente. Merci à Elvira, pour toutes nos heures de discussions passionnées. Je suis heureux de te connaître et admiratif devant ta capacité à te remettre en question et à avancer. Enfin, Michaël, j'ai mis du temps avant de te

rencontrer vraiment mais c'est clairement une superbe découverte, à bientôt pour une petite bière. Félicitations à vous trois, nous sommes docteurs !

Merci à mes deux co-bureau, Lucia et Chamseddine. Lucia pour ta bonne humeur, ton rire et tes petites crises : joder, que asco ! Et Chams pour ton soutien durant la dernière année et ton accueil à Albi. Une seule chose à dire : On se capte ?

Merci aussi à tous les autres thésards et post-docs rencontrés : Guillaume, Emanuela, Céline, Sophien, Maxime, Maria, Clément, Maïté. J'ai passé de super moments avec vous, au plaisir de vous retrouver !

Merci à mes camarades ENSIC pour tous ces WEEP. Dimitri, Lubin, Darwin, Charles, Brice et bien évidemment l'inévitable Julien qui m'a accompagné à Grenoble.

Une pensée émue pour toute la team du basket. Merci pour ces super moments de sports mais aussi de franche marrade. Mention spéciale à Paulin pour le covoit !

Pendant ces 3 années j'ai bossé mais j'ai aussi eu la joie de m'investir au Rocher (super asso allez voir ! <http://assolerocher.org/>). Merci à Stéphane, Marine et leurs trois enfants, mes collocs Fred et Martin. Merci à tous les volontaires rencontrés, Anne-co, Sophie, Floriane, Bertille, Charlotte, Yolaine. Et bien sur merci aux habitants de Mistral et plus spécialement à Fatou et Mohammed (bon je n'ai pas encore de pétrole de biocarburants à te vendre), Florence, Chantal et la meilleure pour la fin, notre "biomasse" nationale et irremplaçable, Annick.

Enfin, les acteurs cachés, mais fondamentaux de cette histoire et plus largement de ma vie, mes amis et ma famille. Merci à vous Jérémie, Vianney, Hélène, Hugues, Joachim, Marie, Elise, Pierre, Jean-Baptiste. Je ne le remercie pas parce qu'il est né 1 mois avant la fin de la rédaction mais j'ai une pensée pour Matthias.

Merci à mon cher frerot Louis et à mes sœurs bien-aimées Camille et Rachel. Je vous aime tendrement et je suis fier de vous.

J'ai aussi une pensée pour Mamie qui est un véritable exemple pour moi et pour Grand-Mère que j'ai eu la joie d'accompagner pendant ses derniers jours. Je garde ton regard et ton sourire en mémoire.

Je finirai avec une citation d'un livre qui m'est cher :

*De tout ton cœur honore ton père
et n'oublie jamais ce qu'à souffert ta mère.
Souviens-toi qu'ils t'ont donné le jour :
que leur offriras-tu en échange de ce qu'ils ont fait pour toi ?
Si 7 27-28*

Je vous encourage d'ailleurs à lire tout le reste du bouquin qui a un intérêt certain pour tout homme ou femme qui cherche (c'est la Bible pour ceux qui n'ont pas suivi). Donc merci Papa et Maman, je ne peux vous rendre tout ce que vous m'avez donné mais je peux vous dédier les fruits de mon travail, ce que je fais.

Table des matières

Introduction	1
Chapitre 1 État de l'art	9
1.1 Concepts fondamentaux concernant la gazéification de biomasse en RFE	9
1.1.1 La biomasse lignocellulosique	9
1.1.2 La pyrolyse de la biomasse	11
1.1.3 Les réactions en phase gaz	13
1.1.4 La formation des suies	14
1.1.5 La gazéification du char et des suies	17
1.1.6 Comportement des espèces inorganiques	18
1.1.7 Résumé des phénomènes pouvant avoir lieu lors de la gazéification de biomasse dans un RFE	19
1.2 Études expérimentales en four à chute	20
1.2.1 Caractéristiques du four à chute	20
1.2.2 Études expérimentales de la pyrolyse en four à chute	21
1.2.3 Études expérimentales de la gazéification en four à chute	36
1.2.4 Conclusion sur les études expérimentales en four à chute	41
1.3 Études expérimentales en RFE pilote	43
1.3.1 Expériences dans le RFE allothermique de l'université de Nagoya	43
1.3.2 Expériences dans le RFE autothermique de l'ETC à Piteå	45
1.4 Les modèles de RFE	48
1.4.1 Modèles basés sur l'hypothèse de l'équilibre thermodynamique	48
1.4.2 Modèles utilisant un schéma cinétique détaillé	51
1.4.3 Modèles CFD appliqués au RFE	52
1.5 Présentation de la méthodologie de la thèse	53
Chapitre 2 Modélisation d'un RFE industriel alimenté par de la biomasse	55
2.1 Caractéristiques du RFE et modèle utilisé	55
2.1.1 Description du RFE	55
2.1.2 Description du modèle	57
2.2 Résultats de modélisation du RFE	59
2.2.1 Résultats dans le cas de référence	59
2.2.2 Influence du CO ₂ utilisé en tant que gaz porteur	59
2.2.3 Influence de l'ajout de vapeur d'eau en entrée de réacteur	61
2.3 Récapitulatif des résultats	62
Chapitre 3 Matériel et méthodes	65

3.1	Dispositifs expérimentaux	65
3.1.1	Description du Four à chute	65
3.1.2	Description des dispositifs analytiques connectés au four à chute	67
3.1.3	Méthode de détermination des rendements en char	69
3.2	Choix de la biomasse et des conditions opératoires pour l'étude expérimentale en four à chute	72
3.2.1	Description du bois de hêtre utilisé	73
3.2.2	Choix de la quantité d'oxydant - H_2O , CO_2 , O_2	75
3.2.3	Conditions opératoires de l'étude expérimentale	76
3.3	Modèle GASPARG	78
3.3.1	Présentation de GASPARG	78
3.3.2	Modifications apportées à GASPARG au cours de ce travail de thèse	83

Chapitre 4 Étude de la pyrolyse et de la gazéification avec ajout de H_2O , de CO_2 et de O_2 en four à chute

91

4.1	Étude de la pyrolyse entre 800 et 1400 °C	91
4.1.1	Rendements de pyrolyse globaux en char, gaz et goudrons + suies	91
4.1.2	Rendement et composition du char de pyrolyse	92
4.1.3	Rendement en espèces gazeuses lors de la pyrolyse	93
4.1.4	Rendements en goudrons + suies en pyrolyse	96
4.2	Étude de l'influence de l'ajout de H_2O	97
4.2.1	Rendements globaux en char, gaz, goudrons + suies	98
4.2.2	Rendement et composition du char : influence de l'ajout de H_2O	98
4.2.3	Rendements en espèces gazeuses : influence de l'ajout de H_2O	100
4.2.4	Rendements en goudrons et en suies : influence de l'ajout de H_2O	104
4.3	Étude de l'influence de l'ajout de CO_2	106
4.3.1	Rendements globaux en char, gaz, goudrons + suies	106
4.3.2	Rendement et composition du char : influence de l'ajout de CO_2	106
4.3.3	Rendements en espèces gazeuses : influence de l'ajout de CO_2	108
4.3.4	Rendement en goudrons et en suies : influence de l'ajout de CO_2	110
4.4	Étude de la gazéification en présence de O_2 entre 800 et 1400 °C	111
4.4.1	Conversion du carbone de la biomasse en char, gaz et goudrons + suies	112
4.4.2	Rendement et composition du char produit en présence de O_2	113
4.4.3	Rendements en espèces gazeuses produites en présence de O_2	114
4.4.4	Rendements en goudrons et en suies	119
4.5	Conclusion	120

Chapitre 5 Étude de l'influence de la taille de particule en four à chute

123

5.1	Étude expérimentale de l'influence de la taille de particule	123
5.1.1	Rendement en char et composition : comparaison des résultats entre les lots PP et GP	123
5.1.2	Conversion du carbone en gaz et rendements en espèces gazeuses : comparaison des résultats entre les lots PP et GP	126
5.2	Modélisation des essais avec le lot GP	130
5.2.1	Comparaison entre les modèles PP et GP	130
5.2.2	Modélisation de la pyrolyse avec GASPARG GP	132
5.3	Conclusion	137

Chapitre 6 Étude de la gazéification en RFE pilote	139
6.1 Présentation du RFE pilote, de la biomasse utilisée et des conditions opératoires	139
6.1.1 Présentation du RFE Pilote	139
6.1.2 Choix de la biomasse	140
6.1.3 Conditions opératoires	141
6.1.4 Procédure d'essai	142
6.2 Résultats expérimentaux	143
6.2.1 Évolution de la température dans le réacteur	143
6.2.2 Conversion du carbone de la biomasse en gaz	145
6.2.3 Rendements en espèces gazeuses	147
6.3 Modélisation et simulation des essais en RFE pilote	150
6.3.1 Conversion du carbone en gaz en RFE et discussion sur la différence entre RFE et four à chute	151
6.3.2 Rendements en espèces gazeuses et discussion sur l'influence de la pression	154
6.4 Conclusion	156
Conclusion et perspectives	159
Bibliographie	163
Annexe A Calculs des rendements en goudrons avec le tar protocol	173
Annexe B Calcul des incertitudes de mesures	175
B.1 Incertitudes sur les rendements en gaz	175
B.2 Incertitudes sur les rendements en char	176
Annexe C Procédure d'optimisation des paramètres cinétiques des réactions de gazéification	177
Annexe D Équation d'énergie pour le transfert radiatif	181
Annexe E Détail des résultats expérimentaux	185
E.1 Pyrolyse et gazéification en four à chute (lot PP)	185
E.1.1 Pyrolyse	185
E.1.2 En présence de H ₂ O	186
E.1.3 En présence de CO ₂	186
E.1.4 En présence de O ₂	187
E.1.5 En atmosphère mixte O ₂ -H ₂ O	189
E.2 Pyrolyse et gazéification en four à chute (lot GP)	190
E.2.1 Pyrolyse	190
E.2.2 En présence de O ₂	190
E.3 Gazéification en RFE pilote	192
Annexe F Calculs exploratoires vers des tailles plus élevées	195
Annexe G Modification de la modélisation des transferts radiatifs dans GAS- PAR RFE	197

Annexe H	Analyse de sensibilité sur le modèle de GASPAR RFE	199
H.1	Influence du coefficient de transfert de chaleur convectif entre les parois et le gaz	199
H.2	Influence de la température des parois	202

Table des figures

Figure 1	Récapitulatif des voies de production de biocarburant de 2 ^{ème} génération	2
Figure 2	Schéma de principe du procédé de synthèse de biocarburant par gazéification de biomasse	3
Figure 3	Schéma de principe des 3 principales familles de réacteur de gazéification	4
Figure 4	Schéma du RFE produit par Siemens	5
Figure 1.1	Structure du bois de l'échelle macroscopique à l'échelle moléculaire . . .	10
Figure 1.2	Représentation schématisée du rôle de chaque polymère constitutif du bois	10
Figure 1.3	Rendements en gaz (a), goudrons (b) et char (c) en conditions de pyrolyse lente ou rapide en fonction de la température	12
Figure 1.4	Constante d'équilibre de la réaction de WGS en fonction de la température	15
Figure 1.5	Schéma de principe de la formation de suies	15
Figure 1.6	Photographies d'une particule de suies produite en RFE et d'un agglomérat de plusieurs particules de suies formé dans une flamme	16
Figure 1.7	Production de suies en fonction de la température et du ratio C/O pour une flamme d'éthylène à pression atmosphérique	16
Figure 1.8	Schéma de principe représentant les différentes étapes de la réaction de gazéification	17
Figure 1.9	Schéma de principe rassemblant les principaux phénomènes et réactions pouvant avoir lieu lors de la gazéification de biomasse dans un RFE . .	20
Figure 1.10	Four à chute utilisé par Zanzi et al.	21
Figure 1.11	Compositions CHO des biomasses étudiées	23
Figure 1.12	Analyses ultimes des biomasses étudiées	24
Figure 1.13	Rendements massiques en gaz sec et en char en pyrolyse à 800 °C pour différentes biomasses	25
Figure 1.14	Rendements de pyrolyse des gaz majoritaires à 800 °C pour différentes biomasses	26
Figure 1.15	Vitesses de glissement calculées et mesurées pour différentes tailles de particule de hêtre en fonction de la distance de chute	28
Figure 1.16	Vitesse de chute et temps de séjour calculés pour des particules de hêtre de différentes tailles lors de leur pyrolyse à 800 °C	28
Figure 1.17	Rendements en char et en gaz sec lors de la pyrolyse à 800 °C en fonction de la taille de particule	30
Figure 1.18	Rendements en char et en gaz sec lors de la pyrolyse à 950 et 1000 °C en fonction de la taille de particule	30
Figure 1.19	Rendements en solide (char + cendres) de la biomasse en fonction du temps de passage du gaz à 800 °C (jaune) et 1000 °C (rouge)	32

Figure 1.20	Rendements en char et en gaz sec en fonction de la température de pyrolyse	33
Figure 1.21	Rendements en H_2 , CO , CO_2 et H_2O en fonction de la température de pyrolyse	34
Figure 1.22	Rendements en CH_4 , C_2H_2 , C_2H_4 , C_2H_6 et C_6H_6 en fonction de la température de pyrolyse	35
Figure 1.23	Rendements en H_2 , CO , CO_2 , CH_4 , C_2H_2 et C_2H_4 en fonction de la température pour différents ratio S/B	38
Figure 1.24	Rendements en H_2 , CO , CO_2 et CH_4 en fonction de λ	40
Figure 1.25	Conversion du carbone de la biomasse en gaz en fonction de la température en présence d' O_2	41
Figure 1.26	Rendements en H_2 , CO , CO_2 et CH_4 en fonction de la température en présence d' O_2	42
Figure 1.27	Schéma du RFE de l'université de Nagoya	43
Figure 1.28	a) Température et quantité de gaz produit, b) conversion du carbone en gaz et rendement sur gaz froid et c) composition du gaz, en fonction du ratio O/C dans le RFE	45
Figure 1.29	Schéma du RFE autothermique de l'ETC de Piteå (Weiland <i>et al.</i> 2013)	46
Figure 1.30	Températures mesurées dans le RFE autothermique de l'ETC en fonction de λ	47
Figure 1.31	Rendements en CO , CO_2 , H_2 et CH_4 en sortie du RFE autothermique de l'ETC en fonction de λ	47
Figure 2.1	Modèle du RFE avec les principales variables d'entrée et de sortie . . .	57
Figure 2.2	Principe de la méthode itérative pour la modélisation du RFE	58
Figure 2.3	a) Débits de produits et b) taux de conversion et ratio H_2/CO en sortie du RFE en fonction du débit de vapeur d'eau injecté, avec de l'azote (lignes pleines) ou du CO_2 (lignes pointillées) comme gaz porteur	61
Figure 2.4	Rendement sur gaz froid et excès d'oxygène nécessaire en entrée de RFE en fonction du débit de vapeur d'eau injectée, avec de l'azote (lignes pleines) ou du CO_2 (lignes pointillées) comme gaz porteur	62
Figure 3.1	Schéma du four à chute de l'École des Mines d'Albi	66
Figure 3.2	Schéma du système de capture des goudrons, les éléments en rouge sont maintenus à 210 °C	68
Figure 3.3	Rampe de montée en température de la norme AFNOR NF M03-003 pour la mesure du taux de cendres	71
Figure 3.4	Schéma de l'ATG	72
Figure 3.5	Granulométrie des lots de petites particules a) et de grosses particules b)	74
Figure 3.6	Schéma de principe du fonctionnement de GASPARGP	78
Figure 3.7	Schéma d'une particule maillée dans GASPARGP	82
Figure 4.1	Rendements massiques expérimentaux des produits issus de la pyrolyse entre 800 et 1400 °C	92
Figure 4.2	Rendements massiques a) et compositions molaires hors cendres en C, H et O b) des chars obtenus lors de la pyrolyse entre 800 et 1400 °C . .	93

Figure 4.3	Rendements molaires en H_2 a), CO b), H_2O c), CO_2 d), CH_4 e), C_2H_2 f), C_2H_4 g), C_2H_6 h) et C_6H_6 i) lors de la pyrolyse de particules de hêtre entre 800 et 1400 °C (symboles : expériences, lignes : modélisation) . . .	94
Figure 4.4	Schéma simplifié de la dégradation thermique du CH_4	95
Figure 4.5	Quotient de réaction expérimental et constante d'équilibre de la réaction de gaz à l'eau en fonction de la température en conditions de pyrolyse .	96
Figure 4.6	Rendements molaires en H_2 , CO , CO_2 , H_2O , CH_4 et C_2H_2 et rendement massique en carbone solide mesurés expérimentalement et calculés avec le modèle et à l'équilibre thermodynamique à 1400 °C	96
Figure 4.7	Conversion du carbone de la biomasse en suies + goudrons issue des expériences (symboles) et simulée (lignes) en pyrolyse	98
Figure 4.8	Rendements massiques globaux en gaz, char et goudrons + suies issus de la biomasse lors de la pyrolyse et avec ajout de H_2O , entre 800 et 1400 °C	99
Figure 4.9	Rendements massiques a) et composition molaire hors cendres en C, H et O b) des chars obtenus en pyrolyse et avec ajout de H_2O entre 800 et 1400 °C	99
Figure 4.10	Rendements molaires en H_2 a), CO b), H_2O c), CO_2 d), CH_4 e), C_2H_2 f), C_2H_4 g), C_2H_6 h) et C_6H_6 i) en pyrolyse (bleu) et avec ajout de H_2O (rouge) entre 800 et 1400 °C (symboles : expériences - lignes : modélisation)	101
Figure 4.11	Quotient de réaction expérimental avec ajout de H_2O et constante d'équilibre de la réaction de gaz à l'eau en fonction de la température	102
Figure 4.12	Rendements en CH_4 en pyrolyse et avec ajout de H_2O à 1200 °C en fonction de la longueur du réacteur et analyse des flux de production et de consommation du méthane à $z = 26$ cm ($t_{gaz} = 0,69$ s)	103
Figure 4.13	Conversion du carbone en goudrons + suies issue des expériences (symboles) et simulée (lignes) avec ajout de H_2O en fonction de la température	105
Figure 4.14	Rendements massiques en suies a) et en goudrons b) simulés avec GAS-PAR en pyrolyse et avec ajout de H_2O	105
Figure 4.15	Rendements massiques globaux en gaz, char et goudrons + suies issus de la biomasse lors de la pyrolyse et avec ajout de CO_2 entre 800 et 1400 °C	107
Figure 4.16	Rendements massiques a) et composition molaire hors cendres en C, H et O b) des chars obtenus en pyrolyse et avec ajout de CO_2 entre 800 et 1400 °C	107
Figure 4.17	Rendements molaires en H_2 a), CO b), H_2O c), CO_2 d), CH_4 e), C_2H_2 f), C_2H_4 g), C_2H_6 h) et C_6H_6 i) lors de la pyrolyse (bleu) et avec ajout de CO_2 (vert) entre 800 et 1400 °C (symboles : expériences, lignes : modélisation)	108
Figure 4.18	Quotient de réaction expérimental avec l'ajout de CO_2 et constante d'équilibre de la réaction de gaz à l'eau en fonction de la température .	109
Figure 4.19	Conversion du carbone de la biomasse en goudrons + suies issue des expériences (symboles) et simulée (lignes) avec ajout de CO_2 en fonction de la température	110
Figure 4.20	Rendements massiques en suies a) et en goudrons b) prédits avec GAS-PAR en pyrolyse et avec ajout de CO_2	111

Figure 4.21	Taux de conversion du carbone de la biomasse en char, gaz et goudrons + suies en fonction du facteur d'excès d'oxygène à 800, 1000, 1200 et 1400 °C	112
Figure 4.22	Rendements massiques (symboles : expériences, lignes : simulation) a) et compositions molaires b) du char en fonction du facteur d'excès d'oxygène à 800, 1000, 1200 et 1400 °C	114
Figure 4.23	Rendements molaires en H ₂ a), CO b), CO ₂ c) et H ₂ O d) en fonction du facteur d'excès d'oxygène à 800, 1000, 1200 et 1400 °C	115
Figure 4.24	Rendements molaires en CH ₄ a), C ₂ H ₂ b), C ₆ H ₆ c) et C ₂ H ₄ d) en fonction du facteur d'excès d'oxygène à 800, 1000, 1200 et 1400 °C (symboles : expériences, lignes : simulation)	116
Figure 4.25	Teneur en O ₂ et rendement massique en char a) et rendements molaires des gaz de pyrolyse b), c), d) en fonction du temps de passage du gaz à 1000 °C pour $\lambda = 0,44$ (résultats de simulation)	118
Figure 4.26	Conversion du carbone en goudrons + suies expérimentale (points) et simulée (lignes) en fonction de λ à 800 a), 1000 b), 1200 c) et 1400 °C d)	120
Figure 5.1	Rendements massiques a) et compositions molaires hors cendres en C, H et O b) des chars PP et GP produits lors de la pyrolyse entre 800 et 1400 °C	124
Figure 5.2	Photographies des chars GP produits lors de la pyrolyse à 800 a), 1000 b), 1200 c) et 1400 °C d)	124
Figure 5.3	Rendements massiques a) et compositions molaires hors cendres en C, H et O b) des chars PP et GP produits en présence de O ₂ entre 800 et 1400 °C	125
Figure 5.4	Conversion du carbone de la biomasse en gaz en atmosphère inerte a) et en présence de O ₂ b) entre 800 et 1400 °C (lots PP et GP)	127
Figure 5.5	Rendements molaires en H ₂ a), CO b), H ₂ O c), CO ₂ d), CH ₄ e), C ₂ H ₂ f), C ₂ H ₄ g), C ₂ H ₆ h) et C ₆ H ₆ i) obtenus en pyrolyse entre 800 et 1400 °C (lots PP et GP)	128
Figure 5.6	Rendements molaires en H ₂ a), CO b), H ₂ O c), CO ₂ d), CH ₄ e), C ₂ H ₂ f), C ₂ H ₄ g), C ₂ H ₆ h) et C ₆ H ₆ i) obtenus en présence de O ₂ entre 800 et 1400 °C (lots PP et GP)	129
Figure 5.7	Quotient de réaction expérimental et constante d'équilibre de la réaction de gaz à l'eau en fonction de la température : a) pyrolyse, b) avec ajout de O ₂ ($\lambda = 0,44$)	130
Figure 5.8	Conversion du carbone en gaz a) et rendements en char b) expérimentaux et simulés avec GASPARGP et GP en fonction de la température	131
Figure 5.9	Températures au cœur et dans la maille extérieure des particules, calculées avec le modèle GASPARGP pour les lots PP et GP en fonction de la distance parcourue dans le four à chute pour des températures de paroi de 800 a) et 1400 °C b)	132
Figure 5.10	Température et rendement en solide résiduel dans la particule pour le lot GP en sortie de four à chute pour des températures de paroi de 800 a), 1000 b), 1200 c) et 1400 °C d) (résultats GASPARGP)	133

Figure 5.11	Vitesses de glissement des particules calculées avec le modèle GASPARGP pour les lots PP et GP pour des températures de paroi de 800 a) et 1400 °C b) en fonction de la distance parcourue dans le four à chute . . .	134
Figure 5.12	Temps de passage des particules calculés avec le modèle GASPARGP pour les lots PP et GP pour des températures de paroi de 800 a) et 1400 °C b) en fonction de la distance parcourue dans le four à chute	135
Figure 5.13	Rendements molaires expérimentaux et simulés en H ₂ a), CO b), H ₂ O c), CO ₂ d), CH ₄ e), C ₂ H ₂ f), C ₂ H ₄ g), C ₂ H ₆ h) et C ₆ H ₆ i) en fonction de la température	136
Figure 6.1	Granulométrie des deux lots de particules utilisés en RFE : LX-R-355 a) et LX-30-B b)	140
Figure 6.2	Évolution de la température moyenne au milieu du RFE lors d’une journée d’essai	142
Figure 6.3	Température moyenne mesurée à mi-hauteur dans le réacteur en fonction de λ	144
Figure 6.4	Température mesurée en haut, au milieu et en bas du réacteur pour les 4 essais réalisés avec le lot LX-R-355 ($\lambda = 0,27 - 0,36 - 0,45$ à 2 bara et $\lambda = 0,36$ à 7 bara)	144
Figure 6.5	Conversion du carbone de la biomasse en gaz en fonction de λ	145
Figure 6.6	Photographie de particules de char échantillonnées dans l’eau de la trempe durant la gazéification du lot LX-30-B (2 bara, $\lambda = 0,27$)	146
Figure 6.7	Rendements molaires en CO a), H ₂ b) et CO ₂ c) en fonction de λ (résultats expérimentaux et calculs à l’équilibre thermodynamique)	147
Figure 6.8	Rendements en CH ₄ a), C ₂ H ₂ b), C ₂ H ₄ c) et C ₆ H ₆ d) en fonction de λ (résultats expérimentaux et calculs à l’équilibre thermodynamique) . . .	149
Figure 6.9	Rendements sur gaz froid calculé en prenant en compte tous les gaz combustibles a) et en prenant en compte le H ₂ et le CO uniquement b) en fonction de λ	150
Figure 6.10	Débit volumique et PCI du gaz de synthèse produit en fonction de λ lors des essais de gazéification du lot LX-R-355 à 2 bara	150
Figure 6.11	Conversion du carbone de la biomasse en gaz pour le lot LX-R-355 à 2 bara en fonction de λ (Symboles : expérience - lignes : simulation, GASPARGP RFE)	152
Figure 6.12	Conversion du carbone de la biomasse en gaz en four à chute (GASPARGP) et en RFE à 2 bara (GASPARGP RFE) en fonction de λ	153
Figure 6.13	Distribution du carbone non gazéifié entre le char, les suies et les goudrons en four à chute (GASPARGP) a) et en RFE (GASPARGP RFE) b) en fonction de λ	153
Figure 6.14	Rendements molaires en H ₂ , CO, CO ₂ , CH ₄ , C ₂ H ₂ , C ₂ H ₄ et C ₆ H ₆ pour le lot LX-R-355 à 2 bara en fonction de λ (Symboles : expérience - lignes : simulation)	154
Figure 6.15	Rendements molaires en C ₂ H ₂ , C ₂ H ₄ et C ₆ H ₆ à 2 et 7 bara en fonction du temps de passage du gaz (Symboles : expérience - lignes : simulation, GASPARGP RFE)	155

Figure C.1	Procédure d'identification des paramètres cinétiques des réactions de gazéification au H_2O et au CO_2	179
Figure E.1	Rendements molaires des gaz en présence de O_2 - H_2O ($\lambda = 0,44$ et $S/B = 0,55$) (traits pleins) et en présence de O_2 ($\lambda = 0,44$) (traits pointillés) entre 800 et 1400 °C	189
Figure E.2	Conversion du carbone en gaz et rendements en char expérimentaux et simulés (GASPAR GP) en présence de O_2 pour le lot GP en fonction de la température	190
Figure E.3	Rendements molaires expérimentaux et simulés (GASPAR GP) en H_2 a), CO b), H_2O c), CO_2 d), CH_4 e), C_2H_2 f), C_2H_4 g), C_2H_6 h) et C_6H_6 i) en présence de O_2 pour le lot GP en fonction de la température . . .	191
Figure F.1	Temps de passage a) et longueur de four à chute b) nécessaires pour la pyrolyse complète des particules selon leur taille (en μm) (résultats GASPAR GP)	195
Figure H.1	Température du gaz (zoom sur les 0,5 premières secondes) a) et conversion du carbone en gaz b) en fonction du temps de séjour du gaz pour différentes valeurs de h_{fe} (en $W.kg^{-1}.K^{-1}$)	200
Figure H.2	Rendements molaires en H_2 a), CO b), CO_2 c), CH_4 d), C_2H_2 e), C_2H_4 f) et C_6H_6 g) en fonction du temps de séjour du gaz (valeurs expérimentales et simulations pour différentes valeurs de h_{fe})	201
Figure H.3	Température du gaz (zoom sur les 0,2 premières secondes) a) et conversion du carbone en gaz b) en fonction du temps de séjour du gaz pour différentes températures de paroi	202
Figure H.4	Rendements molaires en H_2 a), CO b), CO_2 c), CH_4 d), C_2H_2 e), C_2H_4 f) et C_6H_6 g) en fonction du temps de séjour du gaz pour différentes températures de parois	203

Liste des tableaux

Tableau 1.1	Composition élémentaire moyenne du bois. Moyenne réalisée sur 315 échantillons de bois issus de la base de donnée phyllis2	11
Tableau 1.2	Composition moyenne des principales espèces inorganiques du bois. Moyenne réalisée sur 315 échantillons de bois issus de la base de donnée phyllis2	18
Tableau 1.3	Caractéristiques de différents fours à chute	22
Tableau 1.4	Conditions expérimentales des études sur l'influence de la nature de la biomasse	24
Tableau 1.5	Conditions expérimentales des études sur l'influence de la taille de particule	29
Tableau 1.6	Conditions expérimentales des études sur l'influence du temps de passage du gaz	31
Tableau 1.7	Conditions expérimentales des études concernant l'influence de la température sur la pyrolyse	32
Tableau 1.8	Conditions expérimentales des études concernant l'influence de la présence de vapeur d'eau	36
Tableau 1.9	Conditions expérimentales des études sur l'influence de la présence d'O ₂	39
Tableau 1.10	Modèles de four à chute utilisant des schémas réactionnels détaillés	51
Tableau 2.1	Caractéristiques du RFE	56
Tableau 2.2	Propriétés de la biomasse considérées dans le modèle	56
Tableau 2.3	Différentes configurations de RFE simulées	59
Tableau 2.4	Résultats de la modélisation du RFE dans le cas de référence (cas 1)	60
Tableau 2.5	Résultats de la modélisation du RFE avec gaz porteur CO ₂ (cas 2)	60
Tableau 2.6	Rapports massiques et fraction volumique en oxydant en entrée de RFE	63
Tableau 3.1	Caractéristiques des colonnes chromatographiques	67
Tableau 3.2	Incertitudes relatives sur les mesures de gaz par le μ GC et le psychromètre	67
Tableau 3.3	Composition des cendres de bois et gamme de température de dévolatilisation des éléments	70
Tableau 3.4	Rendements en char mesurés par pesée et calculés par la méthode des traceurs et écarts relatifs entre les deux méthodes	71
Tableau 3.5	Rendements en char mesurés par la procédure classique et la procédure ATG et écarts relatifs entre les 2 procédures	72
Tableau 3.6	Composition de la biomasse	73
Tableau 3.7	Composition en inorganiques du bois de hêtre	73
Tableau 3.8	Conditions opératoires des essais réalisés avec le lot de petites particules	77
Tableau 3.9	Conditions opératoires des essais réalisés avec le lot de grosses particules	77

Tableau 3.10	Rendements des goudrons analysés avec le tar protocol en pyrolyse à 800 °C et comparaison avec la littérature	84
Tableau 3.11	Composition de la biomasse et du résidu dans l'équation de pyrolyse 3.22	85
Tableau 3.12	Coefficients stoechiométriques de la réaction de pyrolyse dans GASPAR	86
Tableau 3.13	Paramètres cinétiques du mécanisme de production de suies	87
Tableau 3.14	Paramètres cinétiques des réactions de gazéification à la vapeur d'eau et au CO ₂	89
Tableau 4.1	Observation qualitative de la production de suies lors de la pyrolyse de particules de hêtre entre 800 et 1400 °C (pour une masse de biomasse injectée de 50 à 70 g)	97
Tableau 4.2	Observation qualitative de la production de suies avec ajout de H ₂ O entre 800 et 1400 °C (pour une masse de biomasse injectée de 50 à 70 g)	104
Tableau 4.3	Observation qualitative de la production de suies avec ajout de CO ₂ entre 800 et 1400 °C (pour une masse de biomasse injecte de 50 à 70 g)	110
Tableau 4.4	Observation qualitative de la production de suies lors de la pyrolyse et de la gazéification en présence de O ₂ entre 800 et 1400 °C (pour une masse de biomasse injectée de 50 à 70 g)	119
Tableau 6.1	Composition de la biomasse gazéifiée en RFE pilote	141
Tableau 6.2	Conditions opératoires des essais en RFE pilote	142
Tableau 6.3	Rendements massiques en solide (g.g ⁻¹ db) calculés à partir de prélèvements de l'eau de trempe	146
Tableau 6.4	Paramètres de calculs pour la simulation des essais en RFE pilote . . .	151
Tableau C.1	Résultats expérimentaux utilisés pour l'optimisation des paramètres cinétiques des réactions de gazéification	178
Tableau E.1	Rendements molaires moyens en gaz mesurés en pyrolyse entre 800 et 1400 °C pour le lot PP	185
Tableau E.2	Rendements massiques moyens en gaz, char et goudrons + suies obtenus en pyrolyse entre 800 et 1400 °C pour le lot PP	185
Tableau E.3	Rendements molaires moyens en gaz mesurés en présence de H ₂ O entre 800 et 1400 °C pour le lot PP	186
Tableau E.4	Rendements massiques moyens en gaz net, char et goudrons + suies obtenus en présence de H ₂ O entre 800 et 1400 °C pour le lot PP	186
Tableau E.5	Rendements molaires moyens en gaz mesurés en présence de CO ₂ entre 800 et 1400 °C pour le lot PP	186
Tableau E.6	Rendements massiques moyens en gaz, char et goudrons + suies obtenus en présence de CO ₂ entre 800 et 1400 °C pour le lot PP	187
Tableau E.7	Rendements molaires moyens en gaz mesurés en présence de O ₂ (λ = 0,24) entre 800 et 1400 °C pour le lot PP	187
Tableau E.8	Rendements molaires moyens en gaz mesurés en présence de O ₂ (λ = 0,44) entre 800 et 1400 °C pour le lot PP	187
Tableau E.9	Rendements molaires moyens en gaz mesurés en présence de O ₂ (λ = 0,61) entre 800 et 1400 °C pour le lot PP	188

Tableau E.10 Répartition moyenne du carbone en gaz, char et goudrons + suies obtenus en présence de O_2 entre 800 et 1400 °C pour le lot PP	188
Tableau E.11 Rendements molaires moyens en gaz mesurés en présence de $O_2 + H_2O$ entre 800 et 1400 °C pour le lot PP	189
Tableau E.12 Rendements molaires moyens en gaz mesurés en pyrolyse entre 800 et 1400 °C pour le lot GP	190
Tableau E.13 Rendements molaires moyens en gaz mesurés en présence de O_2 entre 800 et 1400 °C pour le lot GP	191
Tableau E.14 Températures et conversion du carbone en gaz moyennes dans le RFE pilote	192
Tableau E.15 Rendements molaires en gaz mesurés en sortie du RFE pilote (lot LX-R-355)	192
Tableau E.16 Rendements molaires en gaz mesurés en sortie du RFE pilote (lot LX-30-B)	192
Tableau E.17 Débit volumique et PCI du gaz de synthèse, et rendement sur gaz froid en RFE pilote	193

Introduction

Les principes fondateurs de l'écologie ont été forgés dès le XIX^{ème} siècle mais c'est dans la deuxième partie du XX^{ème} siècle qu'une prise de conscience planétaire de l'impact négatif de certaines activités humaines sur l'environnement est apparue. L'historien Donald Worster parle d'un "âge écologique" qui aurait commencé le 16 juillet 1945 avec le premier essai de la bombe atomique qui a illustré de manière éclatante la capacité de l'homme à polluer et détruire durablement l'environnement (Worster 1992). Cette prise de conscience généralisée a été particulièrement forte dans les années 60 et 70 durant lesquelles de nombreux accords internationaux ont été signés jusqu'à la tenue de la première conférence mondiale sur l'environnement par l'ONU en 1972 à Stockholm. Aujourd'hui, la recherche d'un mode de fonctionnement durable pour les Hommes et les écosystèmes en adéquation avec une activité économique dynamique est une préoccupation grandissante dans les relations internationales et les choix politiques nationaux. En effet la problématique écologique est globale et intervient dans de nombreux domaines allant de la biodiversité à l'énergie en passant par l'agriculture et l'économie.

La production d'énergie est identifiée comme étant à la source de problématiques environnementales majeures. Ainsi en 2012, la consommation d'énergie primaire mondiale provenait pour 31,4 % du pétrole, 29 % du charbon, 21,3 % du gaz naturel, 10 % de la biomasse, 4,8 % du nucléaire, 2,4 % de l'hydraulique et 1,1 % d'autres énergies renouvelables (solaire, éolien, géothermie, etc.). Ainsi, 81,7 % de l'énergie primaire mondiale utilisée provenait de sources fossiles non-renouvelables. Ces ressources sont non-renouvelables dans le sens où leur vitesse de formation est beaucoup plus lente que celle de leur consommation. On peut estimer que la nature produit en 1 an le pétrole que nous consommons en 8 secondes. Ces ressources sont donc limitées et nous devons inmanquablement faire face à leur épuisement à moyen terme. Leur utilisation pose aussi un problème climatique car elle cause la libération de grandes quantités de CO₂ qui est un gaz à effet de serre pouvant être responsable de l'augmentation de la température de la Terre. Les raisons de l'augmentation de la concentration en CO₂ dans l'atmosphère et de la température peuvent être discutées mais la majorité de la communauté scientifique s'accorde pour dire que leur origine est principalement anthropique (Stocker 2014).

Le développement de l'utilisation des énergies renouvelables est essentiel pour faire face à cette double problématique d'un épuisement des ressources fossiles et des rejets néfastes pour l'environnement que leur utilisation engendre. Actuellement, la biomasse est l'énergie renouvelable la plus utilisée dans le monde devant l'énergie hydraulique et les autres sources d'énergie comme la géothermie, le solaire ou l'éolien. Le mot biomasse est un terme générique qui désigne la matière organique d'origine végétale ou animale. On la considère comme une source d'énergie renouvelable car le CO₂ qui est produit lors de son utilisation à des fins énergétiques est capté lors de sa croissance. C'est donc une source de carbone renouvelable à la double condition de

gérer le stock de biomasse en croissance en plantant au moins autant que ce qui est consommé, et en évitant la surproduction qui appauvrirait les sols et conduirait à l'utilisation massive d'engrais. Son utilisation nécessite donc la mise en place d'une gestion raisonnable mais elle présente l'avantage d'être une source de carbone non fossile, bien répartie dans le monde et ayant un potentiel d'exploitation important.

À l'instar du charbon, la biomasse est une source d'énergie primaire utilisée pour la production d'électricité ou de chaleur via des chaudières ou des cycles combinés. Elle présente aussi un potentiel d'utilisation très intéressant en tant que source de biocarburants. Ces derniers sont généralement classés en 3 générations :

- les biocarburants de 1^{ère} génération sont produits à partir de plantes oléifères comme le colza, le tournesol ou le soja (filière huile), ou à partir de plantes sucrières ou amidonnées comme la betterave, la canne à sucre ou le maïs (filière alcool) ;
- les biocarburants de 2^{ème} génération sont produits à partir de biomasse lignocellulosique, c'est-à-dire la partie non-comestible des plantes (feuille, paille, tronc, branches etc.) ;
- les biocarburants de 3^{ème} génération sont produits à partir de micro-algues.

Il s'avère que les biocarburants de 1^{ère} génération sont coûteux et entrent en concurrence directe avec la production de nourriture, ce qui pose des questions éthiques tant que 10 % de la population mondiale souffre de la faim. La biomasse lignocellulosique étant actuellement la source de biomasse disponible la plus importante, il est stratégique de développer la filière de carburant de 2^{ème} génération.

Il existe deux voies principales pour produire des biocarburants de 2^{ème} génération : la voie biochimique et la voie thermochimique. Elles sont présentées dans la figure 1.

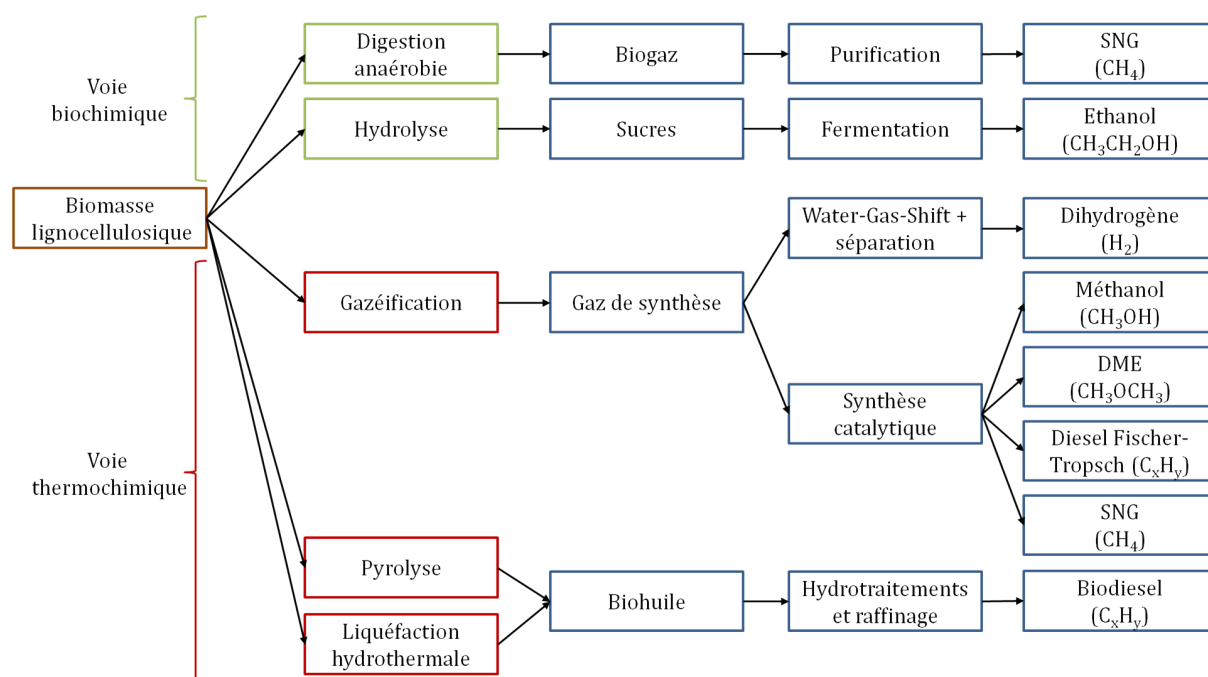


FIGURE 1 – Récapitulatif des voies de production de biocarburant de 2^{ème} génération (d'après Hamelinck et Faaij (2006))

Nous nous intéressons ici à la voie thermochimique et plus particulièrement à la gazéification de la biomasse, qui permet de produire un gaz de synthèse riche en CO et en H₂. Ces deux espèces sont les réactifs utilisés pour la synthèse de biocarburant. Un schéma général du procédé de production de biocarburant par gazéification de biomasse est donné dans la figure 2.

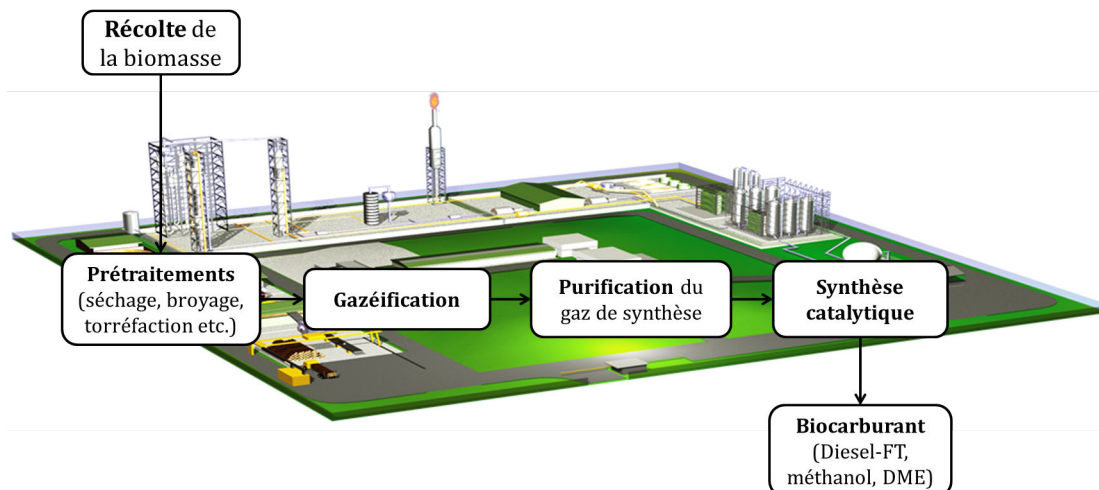


FIGURE 2 – Schéma de principe du procédé de synthèse de biocarburant par gazéification de biomasse

La biomasse récoltée peut subir différentes étapes de pré-traitements comme le séchage, le broyage, la torréfaction ou la pyrolyse. La biomasse pré-traitée est ensuite gazéifiée en présence d'oxygène, d'air ou de vapeur d'eau. La quantité d'oxygène injectée est sous-stœchiométrique par rapport à la combustion. En effet, on ne cherche pas à brûler complètement la biomasse mais à la gazéifier pour produire un gaz de synthèse. Ce gaz de synthèse est principalement composé de CO, de H₂, de H₂O, de CO₂ et de CH₄ mais il peut aussi contenir des hydrocarbures légers ou lourds, alors nommés goudrons, des composés soufrés ou des oxydes d'azote ainsi que des particules solides organiques ou inorganiques. Ces espèces minoritaires peuvent réduire les performances de l'étape de synthèse catalytique ce qui nécessite de purifier le gaz de synthèse afin que ses caractéristiques correspondent aux spécifications du procédé (Abdoulmoumine *et al.* 2015). Ces spécifications dépendent du biocarburant que l'on cherche à produire ainsi que des spécificités du catalyseur utilisé, mais la plupart d'entre elles concernent les teneurs maximales acceptables en espèces indésirables dans le gaz de synthèse. Le rapport molaire entre les réactifs est aussi un paramètre crucial pour l'étape de synthèse. Ainsi le rapport molaire H₂/CO doit être d'environ 2 pour une synthèse de biodiesel Fischer-Tropsch et le rapport (H₂ – CO₂)/(CO + CO₂) doit être d'environ 2 pour la synthèse de méthanol (Song et Guo 2006). Le gaz de synthèse purifié est finalement envoyé vers le procédé de synthèse catalytique afin de produire le biocarburant voulu.

Pour réaliser l'étape de gazéification, il existe trois familles principales de réacteurs : les réacteurs à lit fixe, les réacteurs à lit fluidisé et les réacteurs à flux entraîné (Figure 3). Ces types de réacteurs sont déjà largement utilisés pour la gazéification du charbon, mais l'utilisation de la biomasse comme combustible nécessite encore certains développements.

Les réacteurs à lit fixe sont les premiers réacteurs qui ont été développés pour la gazéifica-

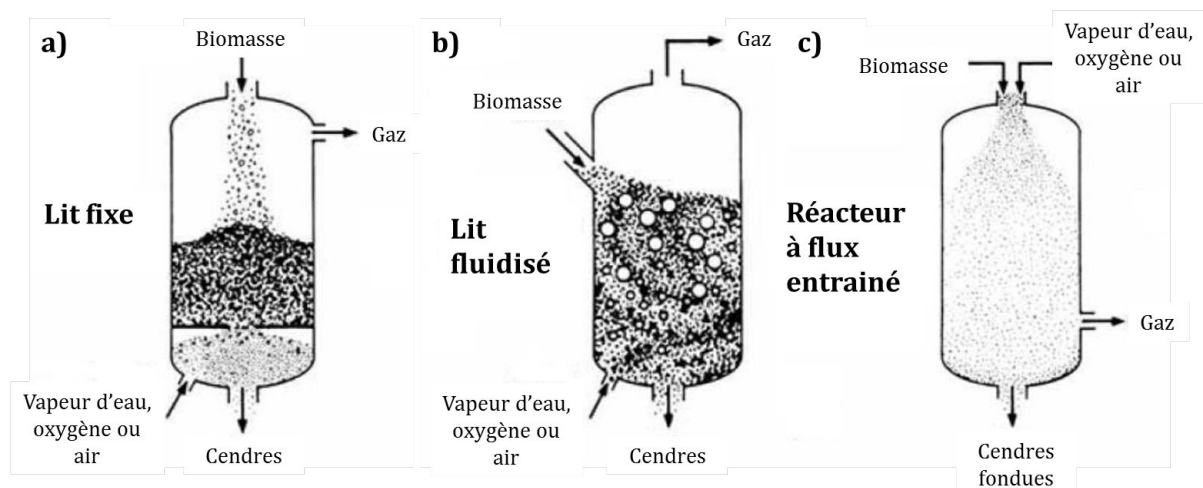


FIGURE 3 – Schéma de principe des 3 principales familles de réacteur de gazéification (Simbeck *et al.* 1993)

tion du charbon. Ils sont généralement de construction simple et robuste. Le combustible est injecté par le haut du réacteur et forme un lit dense qui se déplace verticalement vers le bas du réacteur au fur et à mesure de la gazéification du combustible. Le gaz réactif qui peut être de l'air, du dioxygène pur et/ou de la vapeur d'eau peut être injecté à différents niveaux dans le réacteur en fonction de son design. On distingue généralement trois types de réacteurs : les réacteurs à lit fixe à co-courant, à contre-courant et à courant croisés (Deydier 2012). Il existe aussi des réacteurs étagés dans lesquels les différentes étapes de la dégradation de la biomasse sont réalisées dans des réacteurs différents. Les réacteurs à lit fixe ont l'avantage d'être simples et peu coûteux. Ils peuvent accepter des particules de taille relativement élevée (> 10 mm) et l'humidité de la biomasse peut être assez élevée ($\sim 60\%$). Cependant certains de ces réacteurs produisent de grandes quantités d'hydrocarbures (réacteur à contre-courant) et leur capacité de production est relativement limitée (~ 10 kWth à 10 MWth) (Basu 2010). Ces désavantages sont rédhibitoires dans la perspective de la production de biocarburant par gazéification de la biomasse, et les lits fixes sont plutôt utilisés pour produire de l'électricité et de la chaleur par cogénération. Par exemple la société Belge Xylowatt a développé un réacteur à lit fixe à co-courant pour cette application (<http://xylowatt.com/>).

Dans les réacteurs à lit fluidisé, la biomasse est mise en suspension par le gaz réactif qui est injecté par le bas du réacteur avec une vitesse suffisante. Cela permet d'améliorer les transferts de matière et de chaleur au sein du lit par rapport au lit fixe. Les cinétiques de réactions sont donc plus rapides que dans les réacteurs à lit fixe. La taille des particules est de l'ordre de 2 à 10 mm, ce qui nécessite un broyage plus fin que pour les procédés utilisant un lit fixe. Le gaz contient encore des particules et des hydrocarbures, ce qui nécessite un traitement du gaz avant sa valorisation. Il existe différentes configurations de réacteurs à lit fluidisé comme le lit fluidisé bouillonnant, le lit fluidisé double ou le lit fluidisé circulant. La puissance des unités de production utilisant les réacteurs à lit fluidisé varie entre 5 et 100 MWth environ. Ce type de réacteur peut être utilisé pour produire de l'électricité et de la chaleur mais aussi des biocarburants. La plateforme pilote de Güssing en Autriche permet de produire de l'électricité et de la chaleur

par cogénération. La faisabilité de la production de bioSNG ou de diesel Fischer-Tropsch a également été démontrée (www.gussingrenewable.com/). En France le projet Gaya mené par Engie a pour objectif de développer une filière de production de biométhane de 2^{ème} génération en utilisant un lit fluidisé pour l'étape de gazéification (<http://www.projetgaya.com/>).

Le troisième et dernier type de gazéifieur est l'objet de notre travail : c'est le réacteur à flux entraîné (RFE). Le RFE est actuellement largement utilisé pour la gazéification du charbon. Le site internet du National Energy Technology Laboratory de l'U.S. Department of Energy recense 11 constructeurs d'unités commerciales de gazéification de charbon utilisant le RFE (NETL Consulté le 22 juillet 2015). On peut citer entre autre GE Energy (précédemment Chevron Texaco), Shell, Siemens ou encore Mitsubishi. Concernant la gazéification de biomasse, il n'existe pas aujourd'hui de démonstrateur utilisant le RFE comme gazéifieur pour produire du biocarburant. On peut tout de même citer le RFE pilote de SP-ETC à Piteå (Suède) dimensionné pour une puissance thermique en entrée de 1 MWth. Différents projets utilisant la technologie du RFE sont aussi actuellement en cours, comme le projet BioTFuel (France, production de biodiesel et de biokérozène par synthèse Fischer-Tropsch), le projet Syndièse (France, production de biodiesel Fischer-Tropsch) ou encore le projet WOODSPIRIT Biométhanol (Pays-bas, production de biométhanol). Dans le procédé CHOREN Carbo V racheté par Linde en février 2012, la biomasse est pyrolysée dans un premier réacteur avant d'être injectée dans le RFE sous la forme d'un slurry (liquide + particules solides). Un démonstrateur de 1 MW a été construit à Freiberg en Allemagne. Un schéma du RFE produit par Siemens pour la gazéification de charbon est donné dans la figure 4.

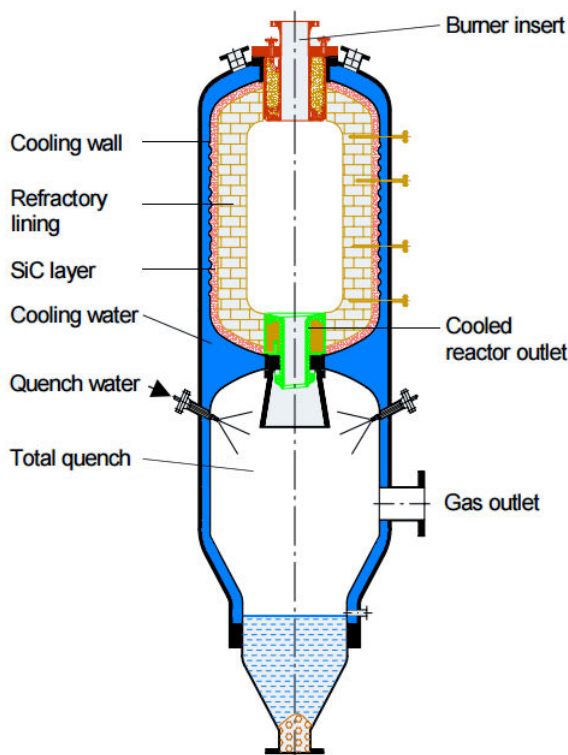


FIGURE 4 – Schéma du RFE produit par Siemens

Dans ce type de réacteur le combustible est injecté par le haut du réacteur sous forme pulvérulente (solide) ou de fines gouttelettes (liquide) avec de l'oxygène et éventuellement de la vapeur d'eau. La taille de particule doit être inférieure à 0,1 mm pour le charbon. La pression dans le réacteur varie entre 30 et 80 bar selon les procédés. Une flamme se forme au niveau du brûleur où la température peut atteindre plus de 2000 °C, alors que la température dans le reste du réacteur est aux alentours de 1500 °C. L'énergie est donc apportée au réacteur par la combustion d'une fraction du combustible injecté, et le RFE est dit "autothermique". Les produits de gazéification sont ensuite refroidis par une trempe à l'eau avant d'être nettoyés pour être envoyés vers l'étape de synthèse catalytique. Le temps de passage du gaz dans le réacteur est court et d'environ 5 s. On peut distinguer deux modes de fonctionnement pour les RFE, qui dépendent du comportement des espèces inorganiques (cendres) contenues dans le combustible : soit les cendres fondent (slagging mode) à la température du réacteur soit elles restent solides (non-slagging mode). D'après Van der Drift *et al.* (2004) les RFE alimentés par de la biomasse devraient fonctionner en slagging mode. Dans ces conditions les cendres se volatilisent et viennent condenser sur les parois du réacteur. Une première couche de cendres solides se forme alors sur les parois et une deuxième couche de cendres fondues s'écoule sur la couche de cendres solide. Cela présente l'intérêt de faciliter la récupération des cendres de la biomasse en sortie de réacteur, mais aussi de former une couche solide qui isole thermiquement les parois du réacteur et les protègent des hautes températures. Par contre les réfractaires des parois doivent être sélectionnés pour résister à l'effet corrosif des cendres qui sont chargées en alcalins. La température à partir de laquelle se forme le slag et les propriétés de ce slag dépendent de la composition des cendres de la biomasse (Coda *et al.* 2007, Froment *et al.* 2015). Il peut être nécessaire de rajouter un fluxant comme de la craie ou du quartz pour que les propriétés du slag soient adaptées au RFE.

Les avantages des RFE sont :

- une très bonne conversion du combustible (> 98% pour le charbon) ;
- un gaz de synthèse riche en CO et H₂ avec de faibles quantités de goudrons ;
- des capacités de production importante (> 50 MWth) ce qui est mieux adapté à la production de biocarburants à grande échelle ;
- la récupération des cendres sous forme de slag vitrifié inerte ;
- une pression de fonctionnement élevée (30-80 bar) qui permet d'avoir des réacteurs compacts.

Les verrous technologiques et scientifiques actuellement identifiés pour la mise en œuvre de RFE pour la gazéification de la biomasse sont :

1. l'injection de poudre de biomasse sous pression. La poudre de biomasse a généralement des propriétés rhéologiques moins bonnes que le charbon, ce qui entraîne des problèmes de bouchages ou de mauvaise injection de la biomasse dans le réacteur. De plus, des trémies étanches (lock-hoppers) sont généralement utilisées pour monter la poudre en pression, et du gaz, dit de transport, est utilisé pour transporter la biomasse des lock-hoppers vers le RFE. Or, la biomasse est moins dense et a un pouvoir calorifique plus faible que le charbon. Cela implique l'utilisation de plus grandes quantités de gaz inerte pour une même puissance. Le gaz de compression et de transport est souvent du N₂. Ceci induit deux inconvénients majeurs : des coûts élevés de compression du gaz de transport et la dilution du gaz de synthèse dans du N₂. L'utilisation du N₂ engendre aussi la production de NOx et de NH₃ dans la flamme du gazéifieur, ce qui implique des étapes de nettoyage

- du gaz plus complexes et coûteuses. Une des solutions pourrait être de remplacer le gaz inerte par du CO_2 comme dans certains RFE au charbon (Sakurai *et al.* 2013, Watanabe *et al.* 2015). Le gaz de synthèse serait alors moins dilué par le gaz inerte et la présence de CO_2 pourrait éventuellement améliorer la conversion de la biomasse tout en évitant la production de NO_x et de NH_3 ;
2. la taille des particules doit être assez petite pour que les particules de résidu solide soient consommées en un temps de séjour très court. Cela implique des coûts de broyage importants et des difficultés pour alimenter le réacteur en poudre de bois. Van der Drift *et al.* (2004) estiment que l'énergie primaire nécessaire pour broyer la biomasse en particules de $100\ \mu\text{m}$ correspond à environ 20 % de l'énergie thermique de la biomasse, ce qui n'est pas acceptable. Une des solutions serait de compter sur la plus grande volatilité de la biomasse pour injecter des particules de taille de l'ordre de 1 mm, ce qui nécessiterait de 4 à 8 fois moins d'énergie. Une autre solution serait de torréfier la biomasse pour la rendre plus facile à broyer ;
 3. la composition des cendres de biomasse n'est pas nécessairement adéquate. Il peut par exemple être nécessaire d'ajouter un fluxant pour que les cendres fondent. De plus, la forte concentration des cendres en alcalins les rend corrosives pour les parois du réacteur ;
 4. la production de particules de carbone (sues) à haute température peut faire baisser le rendement du procédé et nécessite des étapes de séparation supplémentaires ;
 5. un manque de connaissance globale concernant l'influence de l'atmosphère réactive sur les produits de gazéification en RFE. Ainsi, il existe relativement peu d'études expérimentales sur l'influence de l'ajout de O_2 , H_2O ou CO_2 dans la littérature.

Ce travail de thèse a pour objectif de développer un modèle descriptif de la gazéification de biomasse en RFE afin de mieux comprendre la phénoménologie dans ces réacteurs. Les principaux paramètres de l'étude concernent l'influence de l'atmosphère de gazéification et la taille de particule (verrous 2 et 5). Nos résultats expérimentaux et de simulation apportent aussi des informations concernant les verrous 1 et 4 présentés précédemment. Par la suite, le modèle développé et les résultats expérimentaux produits lors de ces travaux pourront permettre de développer des outils de dimensionnement de RFE. Le plan de ce manuscrit suit peu ou prou la méthodologie qui a été suivie lors de cette thèse et qui est décrite dans la section 1.5.

Chapitre 1 - État de l'art : En premier lieu les principaux phénomènes physico-chimiques pouvant avoir lieu dans un RFE sont présentés (Section 1.1). Ensuite un travail de revue bibliographique rassemble les données expérimentales disponibles dans la littérature concernant la gazéification de biomasse en four à chute (Section 1.2). Le four à chute est un réacteur qui permet, à l'échelle du laboratoire, de reproduire des conditions proches de celles d'un RFE. Dans la section 1.3, les quelques résultats expérimentaux d'essais réalisés en RFE pilotes sont détaillés. Enfin la section 1.4 consiste en une revue des principaux modèles de RFE développés dans la littérature.

Chapitre 2 - Modélisation d'un RFE industriel alimenté par de la biomasse : Dans ce chapitre un modèle simplifié de RFE industriel est présenté. Une des hypothèses est que l'équilibre thermodynamique est atteint en sortie de réacteur. Les résultats de ces calculs sont détaillés et discutés. Les gammes de conditions opératoires d'un RFE industriel autothermique avec des performances optimisées sont finalement proposées.

Chapitre 3 - Matériel et méthodes : Ce chapitre est divisé en trois sections. Dans la section 3.1 le four à chute utilisé pour réaliser l'étude expérimentale est présenté ainsi que les dispositifs analytiques et les méthodes expérimentales. Puis les propriétés de la

biomasse et les conditions opératoires des essais menés sont décrits dans la section 3.2. Ces conditions opératoires sont en partie définies à l'aide des calculs préliminaires présentés dans le chapitre 2. Les paramètres étudiés sont la température, l'influence de l'ajout de H_2O , de CO_2 et de O_2 ainsi que la taille de particule. Enfin le programme GASPAR utilisé pour modéliser les essais en four à chute est présenté, ainsi que les modifications qui ont été apportées lors de cette thèse (Section 3.3).

Chapitre 4 - Étude de la pyrolyse et de la gazéification avec ajout de H_2O , de CO_2 et de O_2 en four à chute : Dans ce chapitre l'influence de l'ajout de H_2O , de CO_2 et de O_2 est étudiée entre 800 et 1400 °C à partir d'une étude expérimentale en four à chute et de la modélisation de ces essais.

Chapitre 5 - Étude de l'influence de la taille de particule en four à chute : Comme nous l'avons vu la taille de particule est un paramètre déterminant pour l'efficacité du procédé de gazéification en RFE. L'influence de la taille de particule est étudiée avec deux gammes granulométriques de particules ([315 - 450] et [1120 - 1250] μm) sous gaz inerte (pyrolyse) et en présence de O_2 . Les résultats sont présentés et discutés à l'aide des résultats du modèle.

Chapitre 6 - Étude de la gazéification en RFE pilote : Des essais expérimentaux ont été réalisés dans le RFE pilote de SP-ETC à Piteå. Dans ce chapitre le dispositif et les résultats expérimentaux sont présentés. Le modèle validé en four à chute est ensuite adapté pour simuler le fonctionnement du RFE pilote.

Conclusion et perspectives : Les conclusions de l'ensemble des résultats de ce travail de thèse sont rassemblées et quelques perspectives sont proposées concernant la poursuite de la recherche sur la gazéification de biomasse en RFE.

Chapitre 1

État de l'art

Ce chapitre est consacré à la présentation de l'état de l'art concernant la gazéification et la pyrolyse de bois en four à chute et en Réacteur à Flux Entraîné. Dans une première partie les concepts théoriques de base concernant le bois et les phénomènes physico-chimiques liés à sa pyrolyse et à sa gazéification sont présentés. La deuxième partie constitue une synthèse des résultats expérimentaux obtenus en four à chute lors d'essais de pyrolyse et de gazéification de bois à haute température. Le four à chute est en effet le réacteur type utilisé pour l'étude du RFE à l'échelle laboratoire. La troisième partie rassemble les résultats expérimentaux obtenus dans deux RFE à l'échelle pilote. Enfin, la quatrième et dernière partie de ce chapitre est consacrée à la revue bibliographique des principales familles de modèles développés pour simuler la gazéification de la biomasse en four à chute ou en RFE.

1.1 Concepts fondamentaux concernant la gazéification de biomasse en RFE

1.1.1 La biomasse lignocellulosique

Dans le domaine de l'énergie le terme "biomasse" désigne généralement l'ensemble de la matière organique d'origine végétale ou animale. Les biocarburants de 2^{ème} génération sont fabriqués à partir de la biomasse dite lignocellulosique qui rassemble divers matériaux comme le bois, la paille ou les taillis. C'est ce type de biomasse, et plus particulièrement le bois, qui nous intéresse dans ce travail. Le bois est la partie morte d'un arbre. C'est un matériau complexe constitué de fibres qui assurent la conduction de la sève des racines aux feuilles ainsi que le maintien mécanique de la plante. On distingue généralement les bois doux (résineux) des bois durs (feuillus) qui ont souvent une densité plus élevée et possèdent des vaisseaux qui sont des cellules plus larges que les fibres. La figure 1.1 représente schématiquement le bois à différentes échelles de grandeur.

A l'échelle moléculaire, le bois est composé de trois polymères :

- la cellulose (40 - 50 % en masse) est un polymère de glucose de formule générale $(C_6H_{10}O_5)_n$ avec un degré de polymérisation n de l'ordre de 10000 ;
- les hémicelluloses (20 - 35 % en masse) sont des polymères branchés ayant un degré de polymérisation de l'ordre de 50 à 200, constitués de différents sucres comme le xylose, le glucose, le mannose, le galactose ou l'arabinose ;

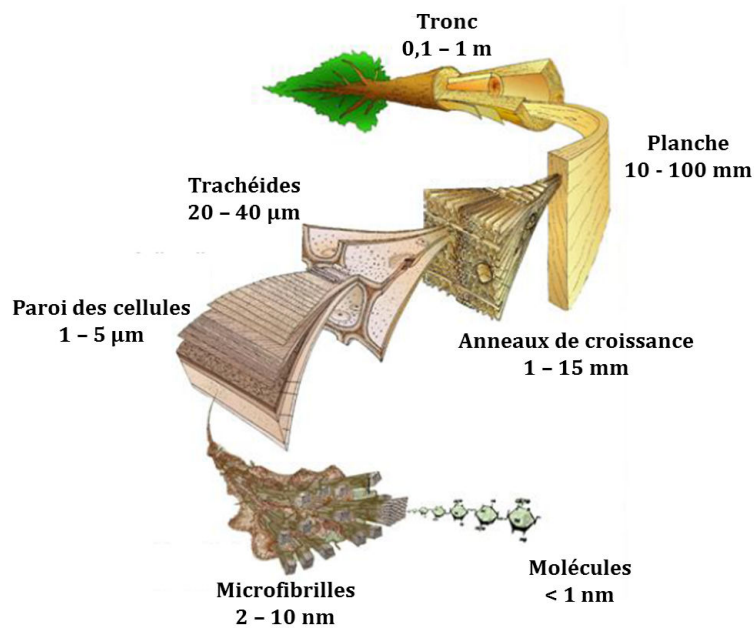


FIGURE 1.1 – Structure du bois de l'échelle macroscopique à l'échelle moléculaire (Chen 2009)

- la lignine (20 - 35 % en masse) est un ensemble de polymères tri-dimensionnels complexes ; elle permet de rigidifier les cellules de bois entre elles.

Ces polymères forment les membranes des cellules de bois. Les chaînes de cellulose forment les microfibrilles et leur cohésion est assurée par les hémicelluloses et la lignine (figure 1.2).

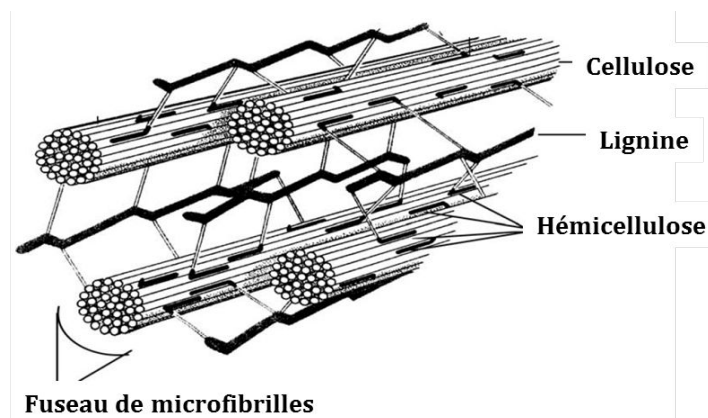


FIGURE 1.2 – Représentation schématisée du rôle de chaque polymère constitutif du bois (Murphy et McCarthy 2005)

Le bois contient aussi des extractibles (2 - 4 %m) qui sont des molécules organiques pouvant être extraites par solvatisation (tanins, résines, huiles aromatiques etc.). Ce ne sont pas des éléments structuraux du bois mais ils contribuent à lui donner certaines propriétés comme la couleur, l'arôme ou la résistance à la dégradation. Enfin, différentes espèces inorganiques sont aussi présentes dans la biomasse (< 3 %m) et forment ce que l'on appelle les cendres. Les

principaux inorganiques dans le bois sont le calcium, le potassium, le silicium et le magnésium. Le bois contient aussi une grande quantité d'eau. Ainsi, le bois brut contient à peu près 50 % en masse d'humidité. Après un séchage naturel, l'humidité peut diminuer jusqu'à environ 20 % en masse en fonction des conditions de stockage. Comme le montre le tableau 1.1 la composition élémentaire du bois varie assez peu en fonction des essences. Ces moyennes ont été calculées à partir des données de la base phyllis2 en sélectionnant les analyses du bois de hêtre, de bouleau, de sapin, de pin, d'épicéa, de chêne, de peuplier et de saule. L'incertitude donnée ici correspond à l'écart-type.

	%m, daf	
C	50,4	$\pm 2,0$
H	6,2	$\pm 0,4$
O	43,1	$\pm 2,3$
N	0,29	$\pm 0,4$
S	0,06	$\pm 0,11$

Tableau 1.1 – Composition élémentaire moyenne du bois. Moyenne réalisée sur 315 échantillons de bois issus de la base de donnée phyllis2 (<https://www.ecn.nl/phyllis2>)

1.1.2 La pyrolyse de la biomasse

La pyrolyse est le processus de dégradation thermique de la biomasse lors de l'augmentation de la température. Celle-ci a lieu à partir d'environ 300 °C. Les produits de réaction sont classiquement répartis en trois groupes principaux : les gaz incondensables, les espèces condensables - espèces organiques et vapeur d'eau - et le char qui est le résidu solide.

Les rendements de ces produits et leur composition varient en fonction de la température et de la vitesse de chauffe. La phase gaz est généralement composée de CO, CO₂, H₂, CH₄ et d'hydrocarbures légers C₂ – C₃. Les espèces condensables organiques sont souvent appelées goudrons. Cependant il est intéressant de noter qu'il existe différentes définitions du terme "goudron" dans la littérature (Kiel *et al.* 2004). Dans notre travail, sera appelée goudron toute espèce organique de masse molaire strictement supérieure à celle du benzène. Le benzène et les espèces de masse molaire inférieure seront considérées comme des gaz. Le char est principalement composé de carbone mais il contient toujours de l'hydrogène, de l'oxygène et des espèces inorganiques ; sa composition varie en fonction de l'avancement et des conditions de pyrolyse. Les rendements en gaz, condensables et char lors de la pyrolyse de bois dans différentes conditions opératoires sont présentés sur la figure 1.3.

Cette figure montre que la température et la vitesse de chauffe de la biomasse ont une influence majeure sur les rendements en différents types de produits. On peut noter que dans les conditions typiques d'une RFE (T > 1000 °C et vitesse de chauffe rapide) on aura tendance à favoriser la formation de gaz au détriment du char et des condensables.

On sait aussi que la taille et la masse volumique des particules diminuent lorsque l'avancement de la réaction de pyrolyse augmente. Ainsi, Chen (2009) a mesuré une diminution de la densité de 700 à 200 kg.m⁻³ et un rétrécissement de la taille de particule d'un facteur de 0,7

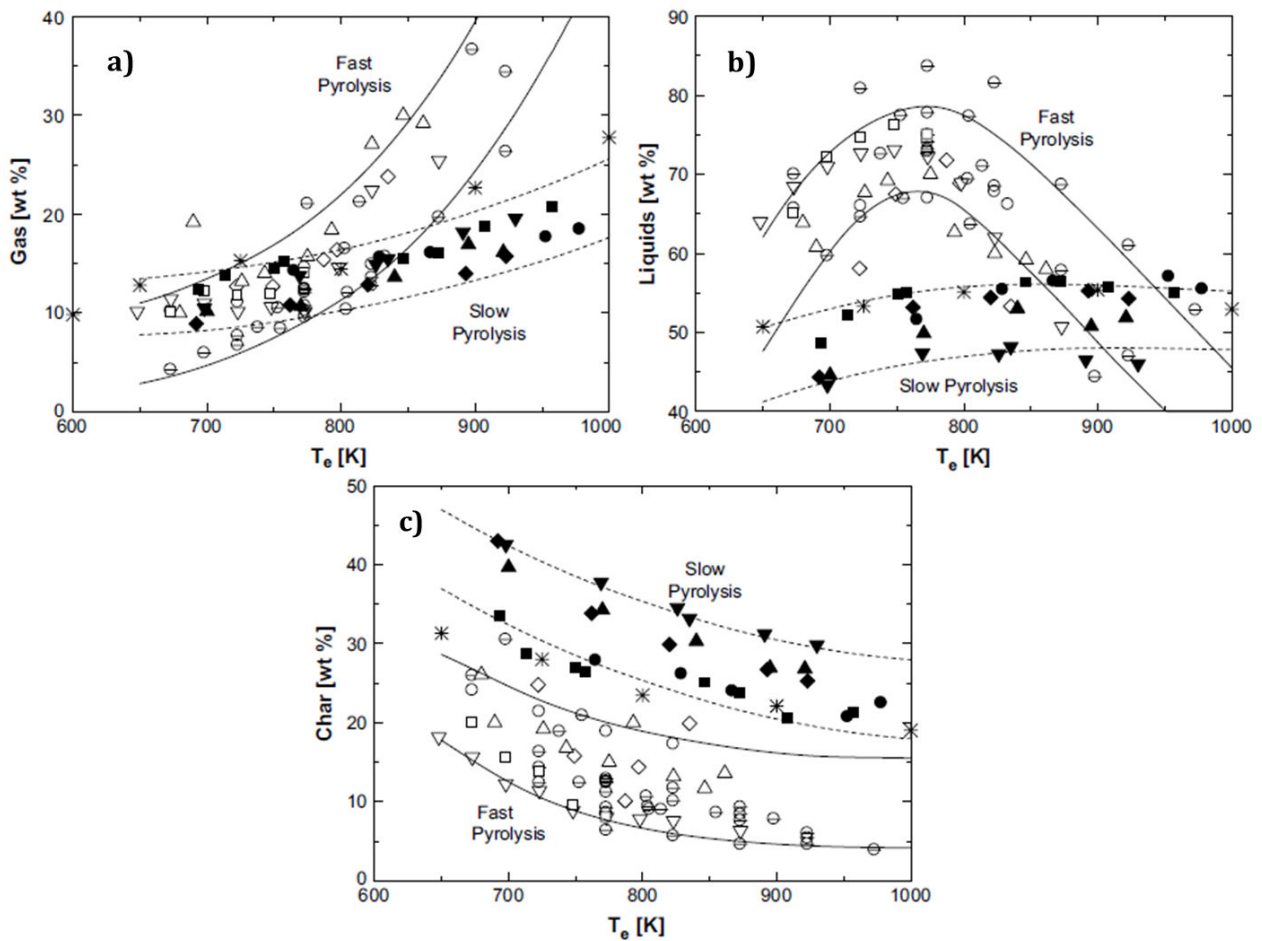


FIGURE 1.3 – Rendements en gaz (a), condensables (b) et char (c) en conditions de pyrolyse lente ou rapide en fonction de la température (Di Blasi 2009)

lors de la pyrolyse de particules de hêtre en four à chute entre 800 et 950 °C.

Il est important d'avoir à l'esprit que la pyrolyse peut avoir lieu dans différents régimes de réaction. La chaleur est apportée à la particule par transferts convectifs et radiatifs et se propage dans la particule par transferts conductifs dans le solide et convectifs dans les pores. La comparaison de la vitesse des transferts thermiques dans la particule avec la cinétique intrinsèque de la réaction de pyrolyse permet de définir différents régimes de réaction qui dépendent entre autres, des propriétés du solide, de la cinétique intrinsèque de pyrolyse, du réacteur utilisé et des conditions opératoires. Ces différents régimes sont :

- le régime chimique : le processus limitant est la cinétique de pyrolyse. Dans ce cas toute la particule est à la même température et la réaction de pyrolyse a lieu partout dans la particule ;
- le régime thermique : les transferts de chaleur sont plus lents que la cinétique de pyrolyse. La réaction a lieu dès que le solide atteint une température suffisante pour que la biomasse se pyrolyse. La réaction de pyrolyse a alors lieu dans une couche réactive ;
- le régime intermédiaire : les deux phénomènes ont des cinétiques du même ordre de

grandeur. Ils ont tout les deux une influence sur la cinétique apparente de la pyrolyse.

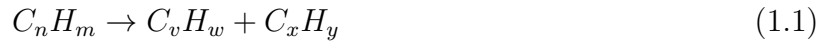
Cette analyse des temps caractéristiques a été, entre autres, réalisée par Septien (2011). Il montre que pour des particules de bois de 350 μm entre 1000 et 1400 $^{\circ}\text{C}$ la pyrolyse a lieu en régime intermédiaire. Par contre pour des particules de 800 μm la pyrolyse se déroule en régime thermique à partir de 1200 $^{\circ}\text{C}$.

1.1.3 Les réactions en phase gaz

Comme nous l'avons vu, des goudrons et des gaz sont libérés par la particule lors de la pyrolyse. Ces espèces se trouvent à l'état gazeux dans le réacteur et vont réagir en fonction de l'atmosphère réactive et de la température. Les principales familles de réactions susceptibles d'avoir lieu en phase gaz sont présentées dans cette partie.

Les réactions de craquage thermique

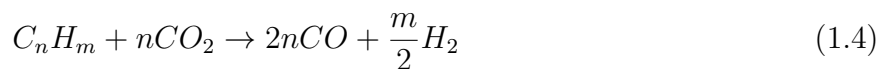
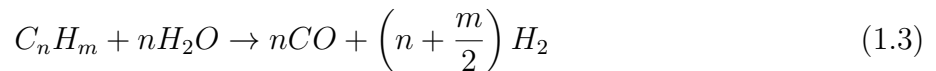
Les hydrocarbures produits lors de la pyrolyse peuvent subir des réactions de craquage thermique qui conduisent à la production de molécules plus petites. Certaines liaisons C-C ou C-H sont cassées sous l'effet de la chaleur pour former de plus petites molécules d'hydrocarbures, des hydrocarbures insaturés et du dihydrogène (Équations 1.1 et 1.2).



Le craquage des goudrons les plus lourds qui sont produits lors de la pyrolyse commence aux alentours de 500 $^{\circ}\text{C}$ (Bitowft *et al.* 1989, Fagbemi *et al.* 2001, Zhang *et al.* 2009), alors que les molécules plus légères sont généralement craquées à plus haute température : au-delà de 700 $^{\circ}\text{C}$ pour le propane (Choudhary *et al.* 1998) et de 1200 $^{\circ}\text{C}$ pour le méthane (Abánades *et al.* 2011).

Les réactions de reformage

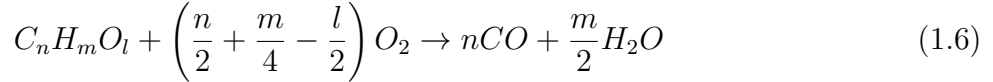
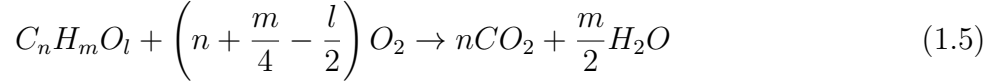
En présence de vapeur d'eau ou de dioxyde de carbone les goudrons et les hydrocarbures légers peuvent réagir selon les réactions de reformage 1.3 et 1.4.



Sans catalyseur, ces réactions ont une influence significative sur la destruction des goudrons produits lors de la pyrolyse au-delà d'environ 800 $^{\circ}\text{C}$ (Wang *et al.* 2009, Watanabe *et al.* 2012).

Les réactions de combustion et d'oxydation partielle

Dans un réacteur de gazéification il est possible d'injecter de l'oxygène afin d'apporter l'énergie par combustion d'une partie du combustible (réacteur autothermique). Dans ce cas les gaz peuvent être brûlés partiellement ou complètement selon les réactions 1.5 et 1.6.



Pour caractériser les conditions de combustion on utilise le facteur d'excès d'oxygène λ , défini comme le rapport entre la quantité d'oxygène injectée dans le réacteur et la quantité d'oxygène nécessaire et suffisante pour brûler complètement le combustible. Lorsque λ est inférieur à 1, le système est en défaut d'oxygène et lorsqu'il est supérieur à 1 il est en excès d'oxygène. λ peut s'exprimer selon l'équation 1.7.

$$\lambda = \frac{Q_{O_2-in}}{Q_{O_2-stoech}} = \frac{Q_{O_2-in}}{Q_{C_nH_mO_l-in} \left(n + \frac{m}{4} - \frac{l}{2}\right)} \quad (1.7)$$

Avec Q_{O_2-in} et $Q_{C_nH_mO_l-in}$, les débits molaires en entrée du réacteur respectivement du dioxygène et du combustible et n , m et l la composition molaire en C, H et O d'une mole de combustible.

La réaction de gaz à l'eau : Water-Gas-Shift (WGS)

La réaction dite de Water-Gas-Shift met en jeu la vapeur d'eau et le monoxyde de carbone qui forment du dihydrogène et du dioxyde de carbone (Equation 1.8). Cette réaction est réversible et légèrement exothermique ($\Delta_r H^0 = -42 \text{ kJ.mol}^{-1}$).



Cette réaction est l'une des plus importantes en phase gaz dans les gazéifieurs. À haute température la vitesse de cette réaction devient significative sans catalyseur (Tingey 1966). Sa constante d'équilibre peut être calculée à partir de la corrélation 1.9 (Callaghan 2006).

$$\log(K_{eq}) = -2,4198 + 0,0003855T + \frac{2180,6}{T} \quad (1.9)$$

La constante d'équilibre de la réaction de WGS est tracée en fonction de la température sur la figure 1.4.

On peut voir que pour des températures inférieures à 800 °C la réaction est favorisée dans le sens direct - production de CO_2 et de H_2 - et qu'inversement elle est favorisée dans le sens indirect - production de CO et de H_2O - pour des températures supérieures à 800 °C.

1.1.4 La formation des suies

Les suies sont des particules solides principalement constituées de carbone, qui peuvent se former à partir de 1000 °C par polymérisation de différents précurseurs en phase gaz. Ces précurseurs sont des hydrocarbures polyaromatiques ou d'autres hydrocarbures plus légers tel

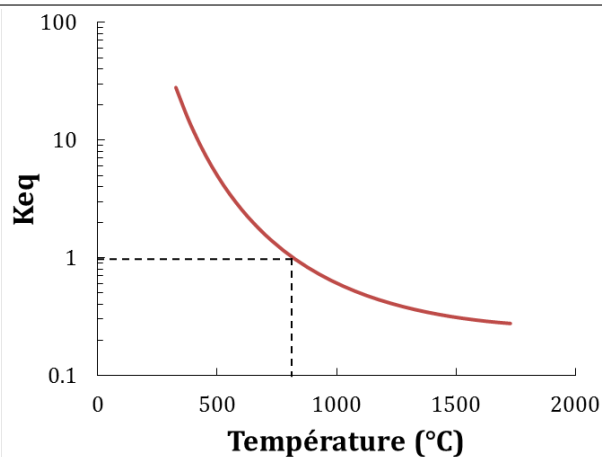


FIGURE 1.4 – Constante d'équilibre de la réaction de WGS en fonction de la température selon la corrélation de Callaghan (2006)

que le toluène, le benzène ou l'acétylène (Bockhorn 1994). Une représentation schématique de la formation de suies dans un mélange homogène est présentée sur la figure 1.5.

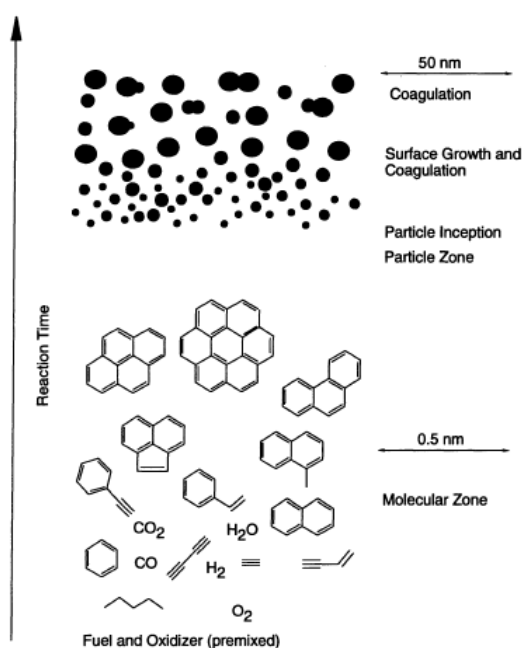


FIGURE 1.5 – Schéma de principe de la formation de suies (Bockhorn 1994)

La formation des suies a lieu en plusieurs étapes. Tout d'abord les précurseurs réagissent entre eux et polymérisent jusqu'à former de petites particules solides, les nuclei. Après la nucléation, les particules solides grossissent selon deux mécanismes principaux que sont la coalescence des petites particules solides et la croissance à leur surface par réaction avec des réactifs gazeux comme l'acétylène (Figure 1.6 a)). Les particules de suies forment ensuite des agglomérats tels que représentés sur la photo donnée en figure 1.6 b)).

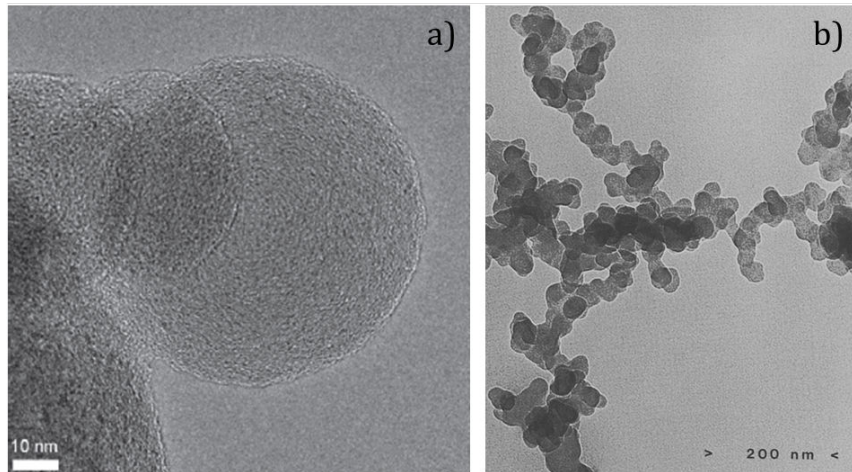


FIGURE 1.6 – Photographies a) d'une particule de suies produite en RFE (Wiinikka *et al.* 2014) et b) d'un agglomérat de plusieurs particules de suies formé dans une flamme (Dobbins et Subramaniasivam 1994)

Le rendement en suies dépend fortement de la température et du rapport C/O du gaz réactif. La figure 1.7 présente les rendements en suies en fonction du rapport C/O du gaz réactif et de la température dans une flamme d'éthylène.

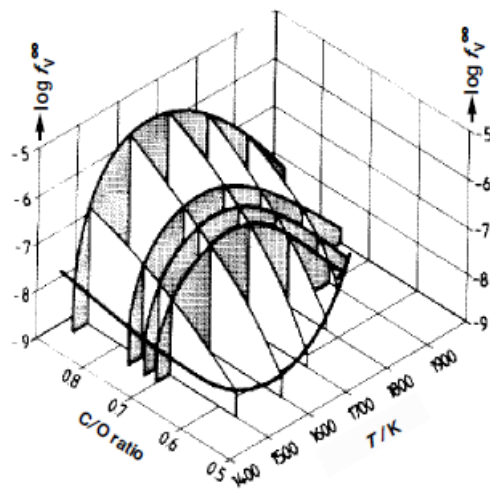


FIGURE 1.7 – Production de suies en fonction de la température et du ratio C/O pour une flamme d'éthylène à pression atmosphérique (Böhm *et al.* 1989)

On peut voir que le rendement en suies est favorisé entre 1200 et 1800 °C. Il atteint un maximum à environ 1400 °C. En dessous de 1200 °C, les précurseurs radicalaires nécessaires sont très peu produits. Au-delà de 1800 °C, les précurseurs de suies sont rapidement craqués ou oxydés. On observe aussi que moins il y a d'oxygène (ratio C/O plus élevé) plus on est susceptible de produire des suies, ce qui s'explique aussi par les réactions d'oxydation des suies qui sont alors défavorisées. Dans un RFE on se situe précisément dans des domaines de

température et de ratio C/O favorables à la production de suies. On peut également noter que l'augmentation de la pression a tendance à favoriser la formation de suies (Böhm *et al.* 1989, Roth 2006).

1.1.5 La gazéification du char et des suies

Le char est le résidu solide issu de la biomasse, produit lors de la pyrolyse. Comme nous l'avons mentionné il est majoritairement composé de carbone, et, comme les suies, il peut être gazéifié par la vapeur d'eau et le dioxyde de carbone présents dans l'atmosphère. Les réactions hétérogènes de gazéification du carbone sont données par les équations 1.10 et 1.11. Les vitesses de ces réactions sont significatives à partir d'environ 800 °C (Di Blasi 2009, Guizani *et al.* 2013, Septien *et al.* 2014) et la gazéification par la vapeur d'eau est plus rapide que par le CO₂ (Di Blasi 2009).



Le char et les suies peuvent aussi être partiellement ou complètement brûlés par l'oxygène injecté (Réactions 1.12 et 1.13).



Les particules de char sont généralement très poreuses et les réactions hétérogènes de gazéification ont lieu à la surface de ces porosités. Les réactifs gazeux doivent donc migrer de la phase gaz extérieure jusque dans les pores de la particule et réagir à la surface. On peut décrire le processus global de réaction en 7 étapes physiques ou chimiques présentées sur la figure 1.8.

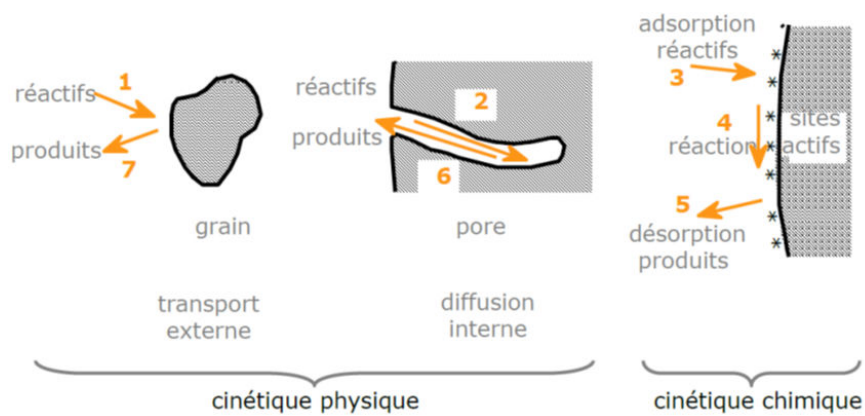


FIGURE 1.8 – Schéma de principe représentant les différentes étapes de la réaction de gazéification (Scacchi *et al.* 1996)

1. Diffusion externe du réactif (H₂O, CO₂, O₂) de l'environnement vers la particule à travers la couche limite ;

2. Diffusion interne des réactifs dans les pores de la particule ;
3. Adsorption des réactifs à la surface du solide carboné ;
4. Réaction de surface ;
5. Désorption des produits de réaction ;
6. Diffusion interne des produits dans les pores de la particule ;
7. Diffusion externe des produits de la particule vers l'environnement gazeux au travers de la couche limite.

Comme pour la pyrolyse on peut identifier différents régimes de réaction. Dans le réacteur de gazéification, la particule de char ou de suie est déjà à la température du réacteur puisqu'elle vient de subir une réaction de pyrolyse pour le char ou de se former à haute température pour les suies. On néglige donc les limitations au transfert de chaleur dans les particules. On peut alors identifier trois régimes de réaction différents :

- un régime chimique contrôlé par la cinétique chimique de la réaction de gazéification (Étapes 3, 4 et 5). La cinétique apparente est alors égale à la cinétique intrinsèque de la réaction de gazéification ;
- un régime contrôlé par les transferts de matière internes (Étapes 2 et 6) ou externes (Étapes 1 et 7). La cinétique apparente de gazéification est alors plus lente que la cinétique intrinsèque de la réaction de gazéification ;
- un régime intermédiaire dans lequel les cinétiques de transfert de matière et la cinétique chimique sont comparables.

Septien (2011) a aussi réalisé une analyse des temps caractéristiques pour la gazéification du char en présence de vapeur d'eau. Il obtient qu'en présence de 25 %vol de vapeur d'eau la réaction de gazéification de particules de char inférieure à 500 μm a lieu en régime chimique jusqu'à 1400 °C car les transferts de matière sont suffisamment rapides. Par contre en présence d'une plus faible concentration de vapeur d'eau de 1 %vol la gazéification a lieu en régime intermédiaire au-delà de 1000 °C environ.

1.1.6 Comportement des espèces inorganiques

Les espèces inorganiques sont minoritaires dans le bois, mais leur présence peut avoir une influence sur la gazéification de biomasse en RFE. La composition des principales espèces dans le bois est donnée à titre indicatif dans le tableau 1.2. Ces moyennes ont été calculées à partir des données de la base phyllis2 en sélectionnant les analyses du bois de hêtre, de bouleau, de sapin, de pin, d'épicéa, de chêne, de peuplier et de saule.

Composition en espèces inorganiques (mg/kg db)								
Cl	K	Na	Ca	Si	Mg	Fe	P	Mn
306	1772	115	4898	806	467	176	447	138

Tableau 1.2 – Composition moyenne des principales espèces inorganiques du bois. Moyenne réalisée sur 315 échantillons de bois issus de la base de donnée phyllis2 (<https://www.ecn.nl/phyllis2>)

On peut voir que les principales espèces inorganiques sont le calcium, le potassium, le silicium, le magnésium et le phosphore.

Comme nous l'avons déjà vu dans l'introduction, une partie des espèces inorganiques peut se dévolatiliser puis se condenser sur les parois du réacteur pour former une couche de cendres liquides, appelée "slag". Les espèces inorganiques peuvent aussi jouer un rôle catalytique ou inhibiteur sur les réactions de gazéification du char. Ainsi, des espèces alcalines comme le potassium ou le sodium, ou alcalino-terreuses comme le calcium et le magnésium sont connues pour être de bons catalyseurs des réactions de gazéification et de combustion du char. Les revues de Di Blasi (2009) et de Nzihou *et al.* (2013) sont particulièrement intéressantes sur le sujet. Pour mettre en évidence cette activité catalytique, certains auteurs ont lavé des chars produits par pyrolyse afin d'en éliminer les espèces inorganiques, puis ils ont comparé la réactivité de ces chars avec celle des chars non-lavés. Mitsuoka *et al.* (2011) ont ainsi mis en évidence le fait que le calcium et le potassium présents dans le char de hêtre avaient une influence sur la cinétique de gazéification du char par le CO_2 . Zhang *et al.* (2008) ont également mis en évidence l'effet catalytique du potassium, du sodium et du calcium, et ont de plus montré que le calcium avait une activité catalytique plus faible que le sodium et le potassium. Ils ont aussi montré que la présence de silicium diminuait l'influence des espèces alcalines en formant des silicates alcalins n'ayant aucune influence catalytique. Les métaux alcalins peuvent aussi catalyser des réactions de polymérisation des goudrons et favoriser la production de suies (Di Blasi 2009).

1.1.7 Résumé des phénomènes pouvant avoir lieu lors de la gazéification de biomasse dans un RFE

Le schéma de principe présenté dans la figure 1.9 résume et met en relation les différents phénomènes et réactions précédemment présentés qui peuvent avoir lieu dans un RFE lors de la gazéification de particules de biomasse.

Lors de l'introduction de la biomasse dans un RFE les particules vont tout d'abord être séchées, puis elles vont se pyrolyser et former du char, des gaz, de l'eau et des goudrons. Différentes réactions vont alors se produire en parallèle :

- une partie des goudrons et certains gaz peuvent réagir et produire des suies ;
- une partie des goudrons et du gaz va subir un ensemble complexe de réactions en phase gaz (WGS, craquage, reformage, combustion etc.) dépendant des oxydants injectés en entrée du réacteur ou produits lors de la pyrolyse (O_2 , H_2O , CO_2) ;
- les produits solides carbonés sont susceptibles de subir des réactions hétérogènes de gazéification et de combustion.

Nous avons maintenant une idée globale des réactions et des phénomènes susceptibles d'avoir lieu dans un RFE. Nous allons à présent nous intéresser aux résultats expérimentaux disponibles dans la littérature concernant l'étude à l'échelle laboratoire de la pyrolyse et de la gazéification en RFE. C'est l'objet de la section 1.2.

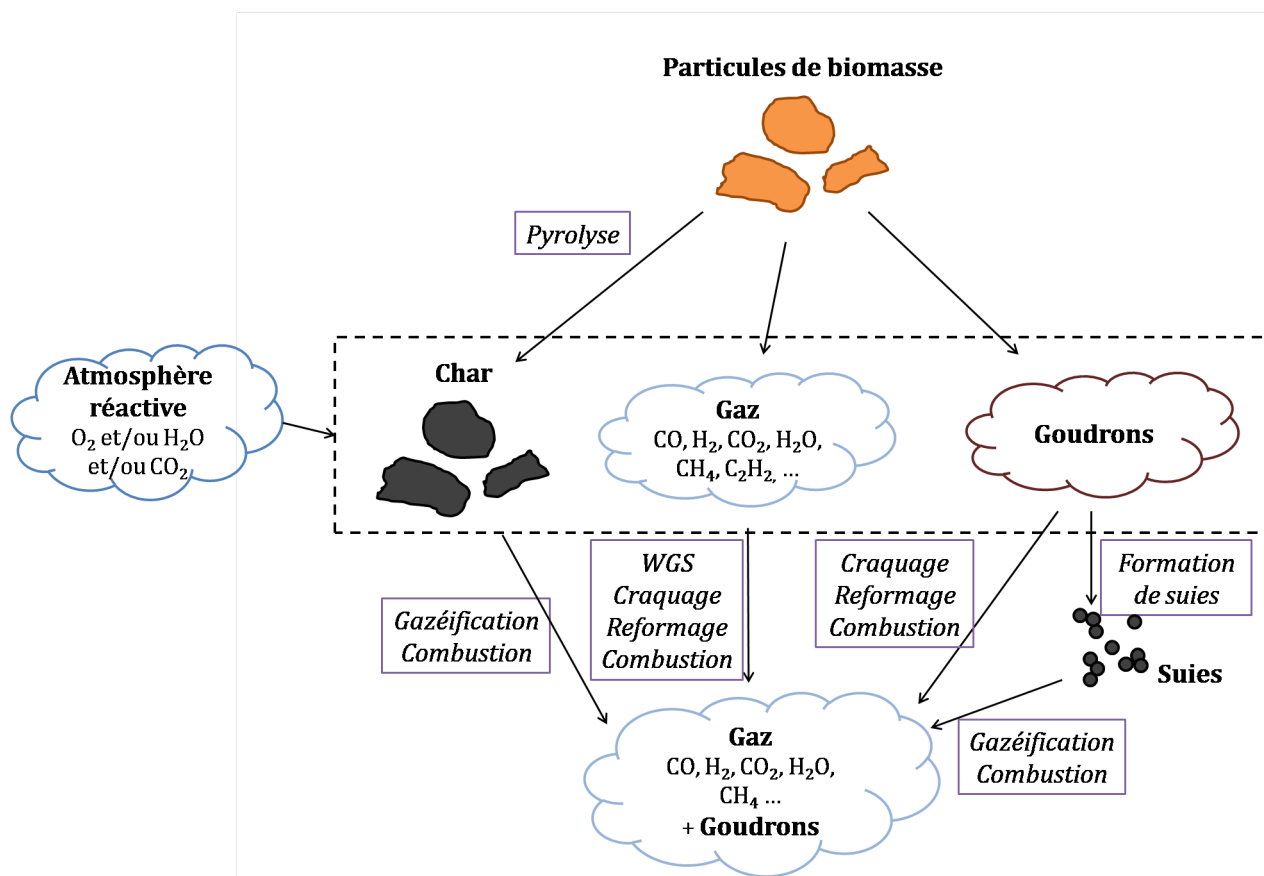


FIGURE 1.9 – Schéma de principe rassemblant les principaux phénomènes et réactions pouvant avoir lieu lors de la gazéification de biomasse dans un RFE

1.2 Études expérimentales en four à chute

Le four à chute est un dispositif couramment utilisé pour l'étude du RFE à l'échelle du laboratoire. Il permet en effet de reproduire des conditions opératoires proches de celles d'un RFE. Nous présenterons tout d'abord le principe de fonctionnement d'un four à chute, puis nous discuterons les différents résultats expérimentaux disponibles dans la littérature concernant l'étude de la pyrolyse et de la gazéification de la biomasse. Étant donné que le RFE est un réacteur qui fonctionne à haute température, seules les études concernant la pyrolyse ou la gazéification de biomasse lignocellulosique à des températures supérieures à $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ sont présentées.

1.2.1 Caractéristiques du four à chute

Le four à chute désigne un dispositif expérimental générique qui permet entre autre de réaliser des expériences de pyrolyse, gazéification ou combustion de combustible. Il est possible de contrôler différents paramètres tels que la température, le temps de séjour du gaz ou la composition de l'atmosphère. La figure 1.10 présente le schéma du four à chute utilisé par

Zanzi *et al.* (2002).

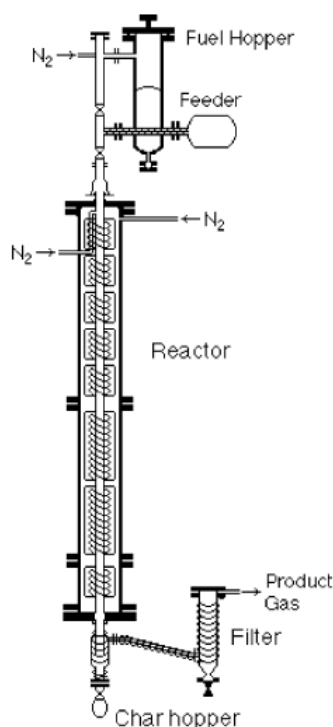


FIGURE 1.10 – Four à chute utilisé par Zanzi *et al.* (2002)

La biomasse est injectée en haut du réacteur avec un flux gazeux qui peut être inerte (N_2 , Ar) ou réactif (air, vapeur d'eau, dioxyde de carbone). Le réacteur est allothermique ; il est généralement chauffé par un ou plusieurs fours électriques. Les parois du réacteur sont en matériau réfractaire. En entrant dans le réacteur, les réactifs sont soumis à un fort flux d'énergie. Les particules vont alors se pyrolyser et, en fonction des conditions opératoires, les différentes réactions présentées dans la section 1.1 peuvent avoir lieu : réactions en phase gaz, production de suies, gazéification du solide carboné. En sortie du four à chute, les produits de réactions sont échantillonnés et analysés (gaz, goudrons, char et suies).

Les fours à chute qui ont été utilisés pour l'étude de la pyrolyse et de la gazéification de la biomasse possèdent tous leurs spécificités. Leurs principales caractéristiques sont présentées dans le tableau 1.3.

1.2.2 Études expérimentales de la pyrolyse en four à chute

Notons bien que nous appelons "pyrolyse", la dégradation de la biomasse sous atmosphère inerte quelle que soit la température et le temps de séjour des particules. Les principaux paramètres étudiés dans la littérature concernant la pyrolyse de biomasse en four à chute sont la nature de la biomasse, la taille de particule, le temps de passage des gaz et la température. En effet, dans une perspective du développement de filières de valorisation des bioressources, l'utilisation d'une large gamme de biomasses allant du bois aux résidus agricoles présente un intérêt évident. Comme nous l'avons mentionné, la taille de particule est un paramètre crucial du

Dimensions (Longueur Diamètre)	Température de fonctionnement (°C)	Débit de biomasse (g.min ⁻¹)	Système de chauffage	Références
L = 2,9 m D = 4 cm	800 - 1000	~ 4	électrique	(Zanzi <i>et al.</i> 2002)
L = 1,2 m D = 7,5 cm	800 - 1400	0,5 - 1,3	électrique	(Chen 2009, Couhert <i>et al.</i> 2009, Dupont 2006, Dupont <i>et al.</i> 2008, Septien 2011, Septien <i>et al.</i> 2012; 2013)
L = 1,2 m D = 6 cm	750 - 1200	10 - 30	électrique	(Hernández <i>et al.</i> 2013; 2010)
L = 1,8 m D = 2 cm	500 - 800	4 - 6	électrique	(Li <i>et al.</i> 2004, Wei <i>et al.</i> 2007; 2006)
L = 2 m D = 8 cm	1000 - 1400	6 - 16	électrique	(Qin 2012, Qin <i>et al.</i> 2012a;b)
L = 1,9 m D = 10 cm	700 - 1000	~ 10	brûleur au propane	(Sun <i>et al.</i> 2010, Zhao <i>et al.</i> 2009; 2010)
L = 0,6 m D = 4,8 cm	800 - 1200	~ 6	électrique	(Yu <i>et al.</i> 2013)
L = 0,954 m D = 5 cm	600 - 1400	1 - 1,2	électrique	(Zhang <i>et al.</i> 2006; 2010)
L = 1 m D = 4 cm	1000 - 1400	1 - 2	électrique	(Zhou <i>et al.</i> 2009)
L = 1,6 m D = 5 cm	900 - 1450	0,2 - 0,6	électrique	(Farrow <i>et al.</i> 2015)
L = 2 m D = 7,6 cm	600 - 1000	2 - 6	électrique	(Newalkar <i>et al.</i> 2014)
L = 2 m D = 7,2 cm	1000 - 1300	nc	électrique	(Ueki <i>et al.</i> 2010)

Tableau 1.3 – Caractéristiques de différents fours à chute

point de vue du procédé puisque le coût de broyage diminue notablement avec l'augmentation de la taille de particule (Mani *et al.* 2004). Enfin l'étude de l'influence du temps de passage et de la température sont des paramètres déterminants concernant les choix de dimensionnement des réacteurs. Nous avons donc choisi d'analyser les résultats des études sur la pyrolyse en four à chute selon ces 4 paramètres.

Influence de la nature de la biomasse

Nous avons séparé les différentes biomasses étudiées dans la littérature en deux familles :

- les bois : le hêtre (Chen 2009), le bouleau (Zanzi *et al.* 2002), le pin (Wei *et al.* 2006), un mélange épicéa-pin (Dupont *et al.* 2008) et le cyprès hinoki (Zhang *et al.* 2006) ;

- les biomasses agricoles : les coques de noix (Sun *et al.* 2010), les tiges de tabac (Wei *et al.* 2006), la paille de légumineuse (Li *et al.* 2004, Wei *et al.* 2006), la paille de maïs (Zanzi *et al.* 2002), les granulés de paille de maïs (Zanzi *et al.* 2002), la balle de riz (Sun *et al.* 2010), les déchets d'olive (Zanzi *et al.* 2002) et les noyaux d'abricot (Li *et al.* 2004, Wei *et al.* 2006).

Les compositions élémentaires CHO et les analyses immédiates de ces biomasses sont données dans les figures 1.11 et 1.12.

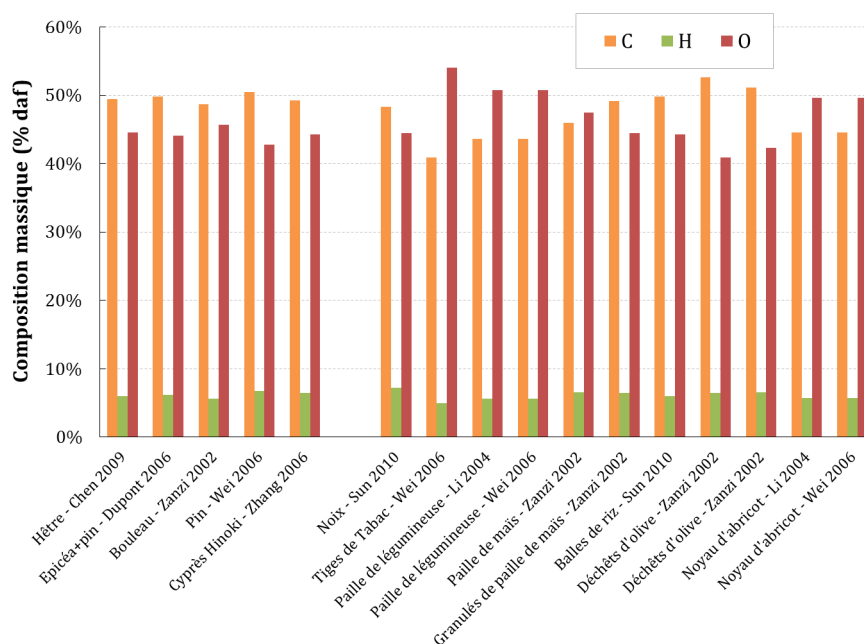


FIGURE 1.11 – Compositions CHO des biomasses étudiées

Les compositions en carbone, hydrogène et oxygène varient respectivement de 40,9 à 52,7 %m, 5,0 à 7,2 %m et 40,9 à 54,1 %m. On peut remarquer que les compositions des différentes essences de bois varient moins et sont relativement similaires : %C = [48,7 - 51], %H = [5,6 - 6,7], %O = [42,8 - 45,7]. Concernant les analyses immédiates on constate que toutes ces biomasses sont composées majoritairement de matière volatile (65,9 - 89,3 %m) et que deux biomasses se démarquent avec des taux de cendres supérieurs à 10 %m (tiges de tabac et balles de riz). L'analyse de certaines biomasses n'est pas disponible et on peut aussi s'attendre à des taux de cendres plus élevés pour la paille de maïs.

Les conditions des essais présentés par la suite sont données dans le tableau 1.4. La température de 800 °C a été choisie car c'est la température la plus largement étudiée.

On peut noter que les autres paramètres majeurs que sont la taille de particule et le temps de séjour ne sont pas très homogènes et varient de 100 à 900 μm et de moins de 2 s à 4,5 s respectivement. Ces paramètres seront discutés par la suite. Les rendements en gaz sec et en char pour des essais de pyrolyse à 800 °C sont présentés dans la figure 1.13. Les espèces considérées dans le rendement en gaz sec sont le CO, CO₂, H₂, CH₄, C₂H₂, C₂H₄, C₂H₆, C₃H₈ et C₆H₆ en fonction des données disponibles dans les publications.

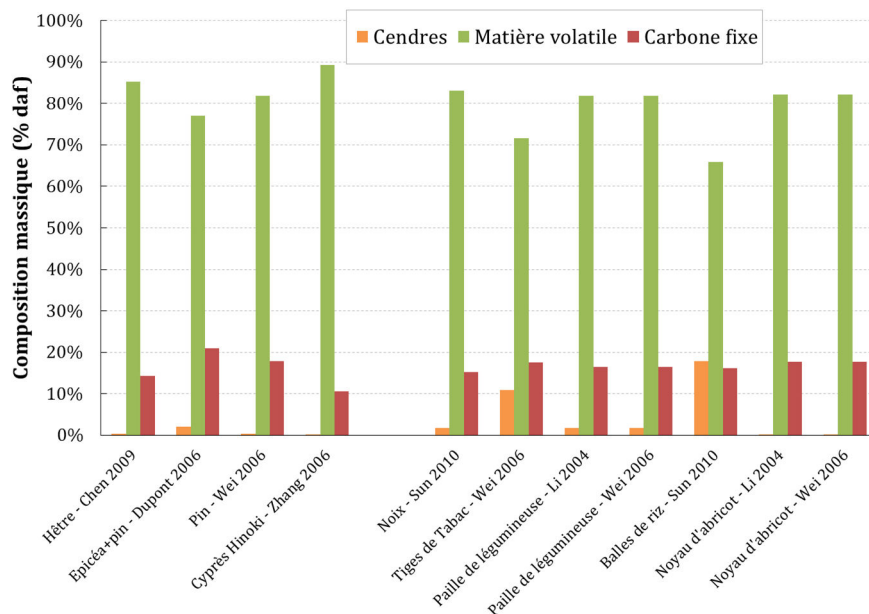


FIGURE 1.12 – Analyses ultimes des biomasses étudiées

Biomasse	Taille de particule (μm)	Temps de passage du gaz (s)	Références
Hêtre	[100 - 313]	3,2	(Chen 2009)
Bouleau, paille de maïs, granulés de paille de maïs et déchets d'olive	[500 – 800]	$\sim 3,7$	(Zanzi <i>et al.</i> 2002)
Pin, paille de légumineuse, tiges de tabac, noyau d'abricot	[300 – 450]	< 2	(Wei <i>et al.</i> 2006)
Épicéa-Pin	[350 - 430]	$\sim 3,2$	(Dupont <i>et al.</i> 2008)
Cyprès Hinoki	< 500	3 - 4,5	(Zhang <i>et al.</i> 2006)
Noix, balle de riz	< 425	$\sim 4,5$	(Sun <i>et al.</i> 2010)
Paille de légumineuse, noyau d'abricot	[450 - 900]	< 2	(Li <i>et al.</i> 2004)

Tableau 1.4 – Conditions expérimentales des études sur l'influence de la nature de la biomasse

On observe tout d'abord que certaines biomasses sont nettement moins bien dévolatilisées (balles de riz, déchets d'olive et noyaux d'abricot). Cela peut s'expliquer par un taux de matières volatiles plus faible que les autres biomasses pour la balle de riz (Figure 1.12) mais pas pour les

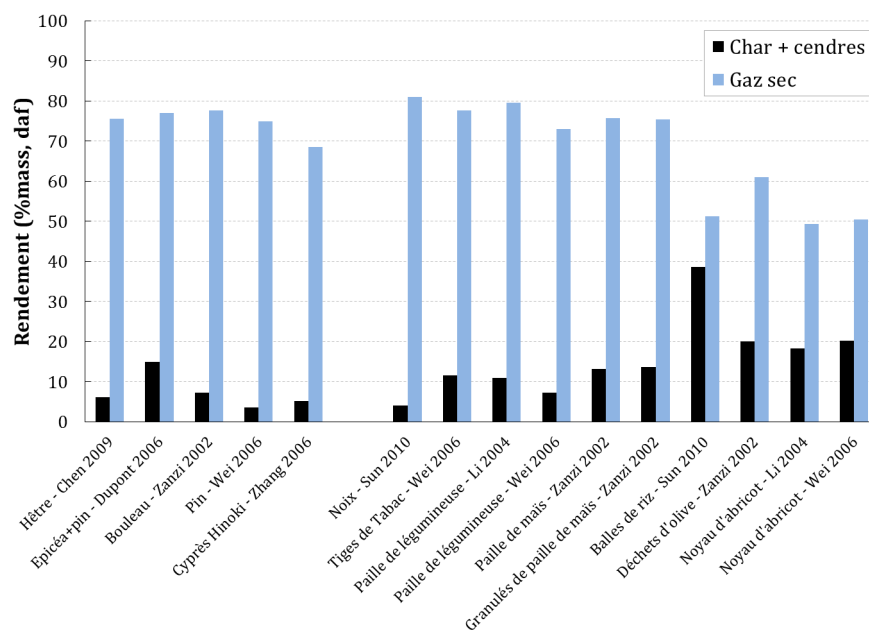


FIGURE 1.13 – Rendements massiques en gaz sec et en char en pyrolyse à 800 °C pour différentes biomasses

noyaux d'abricot. Wei *et al.* (2006) expliquent cette moins bonne dévolatilisation par une faible quantité d'inorganiques qui auraient des propriétés catalytiques améliorant la conversion des goudrons et du char. Zanzi *et al.* (2002), à l'inverse, avancent que la présence d'inorganiques aurait pour effet d'augmenter la production de char. Excepté pour ces 3 biomasses, le taux de dévolatilisation est élevé et le rendement en gaz sec se situe entre 70 et 80 %m de la biomasse initiale, alors que le rendement en char est inférieur à 15 %m. Les rendements des gaz de pyrolyse majoritaires sont donnés dans la figure 1.14.

On constate que le CO est le produit majoritaire pour la plupart des biomasses et que le H₂ vient en second. Les rendements en CO et H₂ sont relativement proches pour les essences de bois, à l'exception du H₂ pour le pin dans l'étude de Wei *et al.* (2006). Les rendements en CO₂ restent inférieurs à 5 mol.kg⁻¹ pour le bois et pour la majorité des biomasses. Il est cependant difficile de tirer d'autres conclusions générales à partir de ces données analysées uniquement sous l'angle de la nature de la biomasse. Cela laisse penser que les conditions opératoires, qui diffèrent selon les études, ont aussi une influence significative sur les résultats. De plus, certaines propriétés de la biomasse, telles que la densité ou la porosité, peuvent aussi avoir une influence sur leur conversion et ne sont pas étudiées et discutées dans la littérature. Une étude expérimentale en four à chute visant spécifiquement à étudier l'influence de la nature de la biomasse, basée sur des essais réalisés dans des conditions opératoires identiques, serait donc très intéressante. Pour se rapprocher des conditions de fonctionnement d'un RFE, il serait préférable de réaliser les essais à une température supérieure à 1000 °C.

Pour la suite de notre revue bibliographique sur l'influence de la taille de particule et du temps de passage des gaz, nous utiliserons l'ensemble des résultats récoltés dans la littérature, quelles que soient les biomasses utilisées. Nous nous limiterons en effet à mettre en évidence une

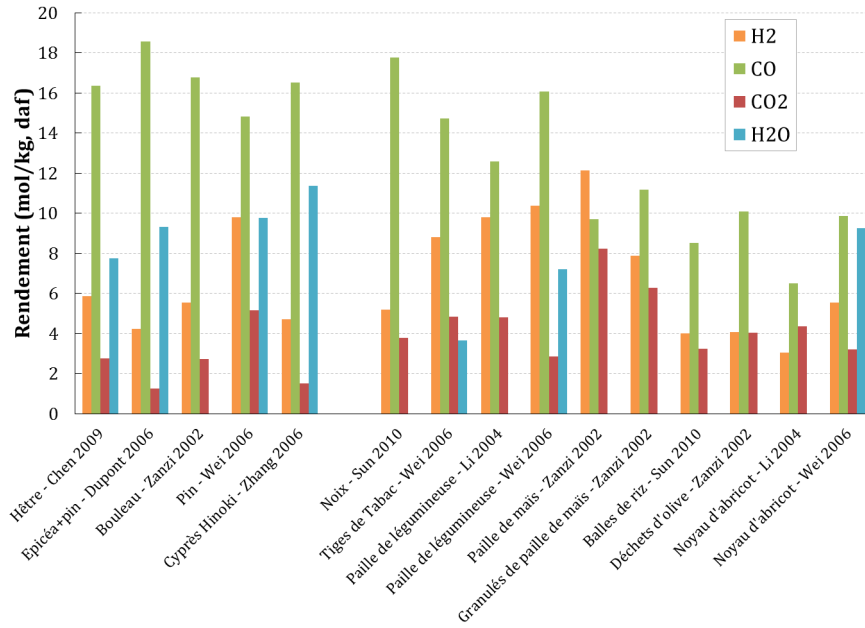


FIGURE 1.14 – Rendements de pyrolyse des gaz majoritaires à 800 °C pour différentes biomasses

influence qualitative de ces paramètres sur les rendements globaux de conversion de la biomasse. Les résultats obtenus avec les différents types de bois sont globalement assez proches. Ils seront utilisés pour tenter de quantifier l'influence de la température sur les rendements en produits de pyrolyse et de gazéification.

Influence de la taille de particule et du temps de passage des gaz

Avant d'analyser les résultats expérimentaux de la littérature, il nous semble utile de présenter ici quelques considérations théoriques permettant de préciser le lien entre taille de particule ou temps de passage des gaz et temps de séjour des particules.

La vitesse d'une particule chutant dans un four à chute peut s'écrire selon l'équation 1.14.

$$v_p = v_g + v_{gliss} \quad (1.14)$$

v_p et v_g sont respectivement les vitesses des particules et du gaz par rapport au réacteur et v_{gliss} est la vitesse de glissement entre les particules et le gaz. Nous allons tout d'abord nous pencher sur l'influence de la taille de particule sur la vitesse de glissement des particules dans le gaz.

Influence de la taille de particule : L'influence de la taille de particule sur sa vitesse et donc sur son temps de séjour dans le réacteur a été particulièrement étudiée par Chen (2009). À partir de la deuxième loi de Newton on peut décrire l'accélération du glissement selon l'équation 1.15.

$$\frac{d(m_p \vec{v}_{gliss})}{dt} = \vec{P} + \vec{A} + \vec{F}_f \quad (1.15)$$

Avec m_p la masse de la particule, \vec{P} la force de pesanteur, \vec{A} la force d'Archimède et \vec{F}_f la force de frottement de la particule dans l'environnement gazeux. Pour une particule sphérique on a :

$$m_p = \rho_p \left(\frac{1}{6} \pi d_p^3 \right) \quad (1.16)$$

$$\vec{P} = \rho_p \left(\frac{1}{6} \pi d_p^3 \right) \vec{g} \quad (1.17)$$

$$\vec{A} = -\rho_g \left(\frac{1}{6} \pi d_p^3 \right) \vec{g} \quad (1.18)$$

$$\vec{F}_f = -C_d \left(\frac{1}{4} \pi d_p^2 \right) \left(\frac{1}{2} \rho_g v_{gliss}^2 \right) \vec{u}_{gliss} \quad (1.19)$$

Avec ρ_p et ρ_g les masses volumiques de la particule et du gaz en kg.m^{-3} , d_p le diamètre de la particule en m, C_d le coefficient de frottement de la particule qui est adimensionnel et \vec{u}_{gliss} , le vecteur unitaire adimensionnel allant dans la direction de \vec{v}_{gliss} . Chen a utilisé la corrélation de Turton et Levenspiel (1986), qu'elle a adapté, pour calculer C_d qui dépend du nombre de Reynolds de particule.

On peut voir que la vitesse de glissement dépend de la taille de particule et de sa masse volumique. Si l'on considère la chute d'une particule sans réaction (masse volumique et diamètre constants), l'équation 1.15 peut être simplifiée selon l'équation 1.20.

$$\frac{dv_{gliss}}{dt} = \frac{(\rho_p - \rho_g)}{\rho_p} g - \frac{3}{4} C_d \frac{\rho_g}{\rho_p} \frac{1}{d_p} v_{gliss}^2 \quad (1.20)$$

Chen a mesuré et calculé la vitesse de glissement de particules de hêtre à température ambiante et a proposé un coefficient correctif dans l'expression du coefficient de frottement C_d . Ses résultats sont présentés sur la figure 1.15.

Comme attendu on peut voir que la vitesse de glissement augmente avec la taille de particule et atteint environ $0,8 \text{ m.s}^{-1}$ après $0,15 \text{ m}$ de chute, pour des particules de $350 \mu\text{m}$ et $1,4 \text{ m.s}^{-1}$ pour des particules de $800 \mu\text{m}$. Dans les fours à chute, la vitesse du gaz est généralement inférieure à 1 m.s^{-1} . La vitesse de glissement est donc une composante non négligeable de la vitesse de la particule dans le réacteur. Plus la taille de particule est grande, plus son temps de séjour est court.

Cependant, en conditions réactives la taille et la densité des particules diminuent avec l'avancement de la réaction de pyrolyse (voir la section 1.1). Cela a pour effet de diminuer la vitesse de glissement et donc d'augmenter le temps de passage des particules par rapport à une particule non réactive. D'après l'analyse des temps caractéristiques menée par Septien (2011) la pyrolyse se déroule en régime intermédiaire pour des températures supérieures à 1000°C pour des particules de $350 \mu\text{m}$ de diamètre. Il existe donc des limitations au transfert de chaleur dans la particule. De ce fait, les particules de plus petites tailles sont chauffées plus rapidement que les grosses particules, et sont donc plus vite pyrolysées. La densité et le diamètre des petites particules décroissent donc plus rapidement que ceux des grosses particules. La vitesse de glissement des petites particules va donc diminuer plus rapidement que pour les grosses

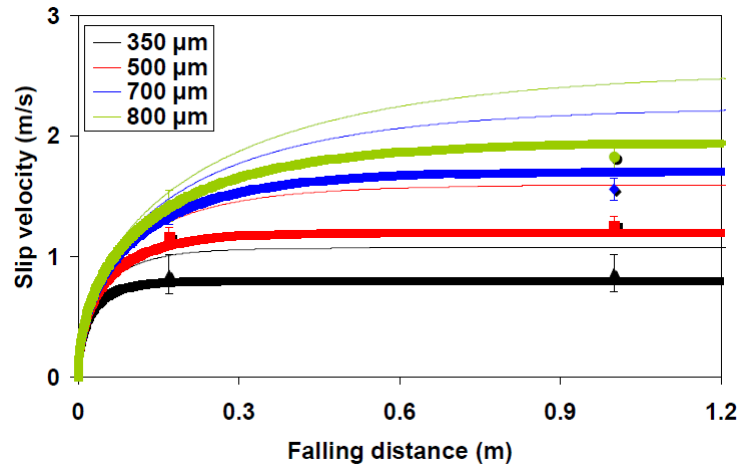


FIGURE 1.15 – Vitesse de glissement calculée et mesurée pour différentes tailles de particule de hêtre en fonction de la distance de chute (Chen 2009) (points : valeurs expérimentales, traits fins : valeurs calculées avec la corrélation de Turton et Levenspiel, trait épais : vitesse calculée avec le facteur correctif de Chen)

particules. Les vitesses de chute de particules réactives de différentes tailles ont été calculées par Chen (2009) et sont présentées dans la figure 1.16 en fonction de la longueur du réacteur.

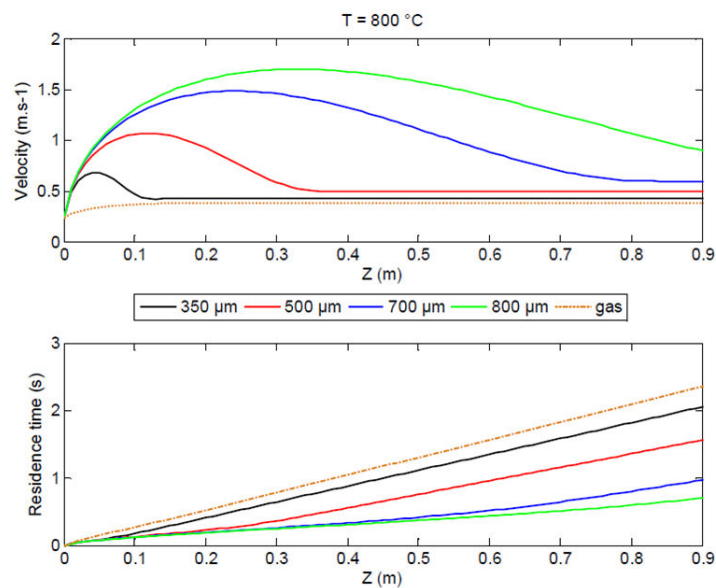


FIGURE 1.16 – Vitesse de chute et temps de séjour calculés pour des particules de hêtre de différentes tailles lors de leur pyrolyse à 800 °C (Chen 2009)

On constate bien que la vitesse des petites particules diminue plus vite que celle des grosses particules, ce qui accentue la différence de temps de séjour entre les petites et les grosses particules. Ainsi, la réaction de pyrolyse augmente le temps de séjour des particules par rapport à des conditions de non réaction, mais l'augmente plus pour les petites particules que pour les grosses.

Il y a donc un double effet de la taille de particule sur le temps de séjour des particules dans le réacteur :

- premièrement, l'augmentation de la taille de particule augmente la vitesse de glissement des particules par rapport au gaz, ce qui diminue le temps de passage des particules (influence physique) ;
- deuxièmement, la réaction de pyrolyse modifie les propriétés des particules ce qui a pour conséquence d'augmenter le temps de séjour des particules. Cependant, cette réaction est limitée par les transferts de chaleur et les petites particules sont pyrolysées plus rapidement. Ceci accentue les différences de temps de séjour du solide dans le réacteur en fonction de la taille de particule.

Différentes études de la littérature traitent de l'influence de la taille de particule sur la pyrolyse de biomasse : Chen (2009) et Septien *et al.* (2012) avec du hêtre, Zanzi *et al.* (2002) avec du bouleau et des déchets d'olive et Wei *et al.* (2006) avec du pin et des noyaux d'abricot. Les conditions expérimentales de ces essais sont réunies dans le tableau 1.5.

Biomasse	Taille de particule (μm)	Température ($^{\circ}\text{C}$)	Temps de passage du gaz (s)	Références
Bouleau et déchets d'olive	[500 - 1000]	800 - 1000	3 - 4	(Zanzi <i>et al.</i> 2002)
Pin et noyau d'abricot	[0 - 1200]	800	< 2	(Wei <i>et al.</i> 2006)
Hêtre	[100 - 900]	800 - 950	$\sim 3,2$	(Chen 2009)
Hêtre	[315 - 900]	1000	$\sim 4,3$	(Septien <i>et al.</i> 2012)

Tableau 1.5 – Conditions expérimentales des études sur l'influence de la taille de particule

Les temps de passage du gaz sont similaires et supérieurs à 3 s à part dans l'étude de Wei *et al.* (2006) pour laquelle le temps de séjour des gaz est inférieur à 2 s. Les rendements en char et en gaz sec sont donnés en fonction de la taille de particule à 800 $^{\circ}\text{C}$ dans les figures 1.17 a) et b) respectivement. Les barres associées à chaque point représentent l'étendue de la gamme granulométrique.

On peut voir que le rendement en char augmente brusquement avec la taille de particule à partir d'environ 500 μm avec du pin et du hêtre, et à partir de 200 μm avec des noyaux d'abricot. Cette tendance est visible à l'inverse dans l'évolution des rendements en gaz sec qui diminuent rapidement au-delà de ces tailles de particule. Cela signifie que lorsque la taille de particule augmente, l'avancement de la réaction de pyrolyse diminue. De fait, le temps de séjour des particules est plus court pour les grosses particules que pour les petites. À partir d'une certaine taille de particule le temps de séjour est donc trop court pour que les particules se pyrolysent complètement.

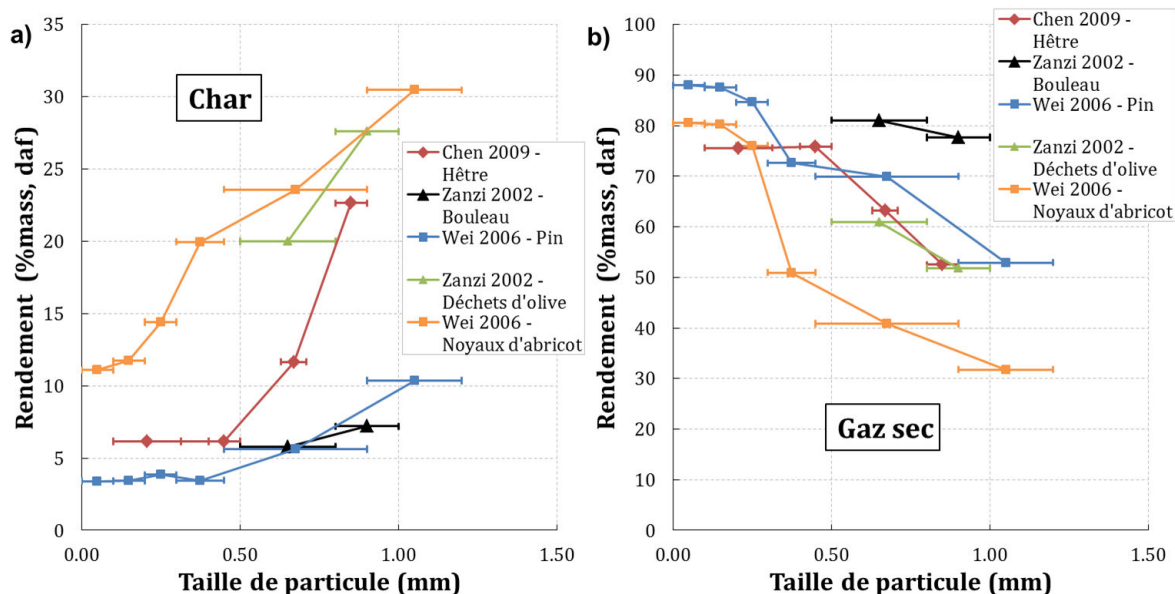


FIGURE 1.17 – Rendements en char et en gaz sec lors de la pyrolyse à 800 °C en fonction de la taille de particule

Les figures 1.18 a) et b) présentent les rendements en char et en gaz sec à une température de pyrolyse de 950 ou 1000 °C.

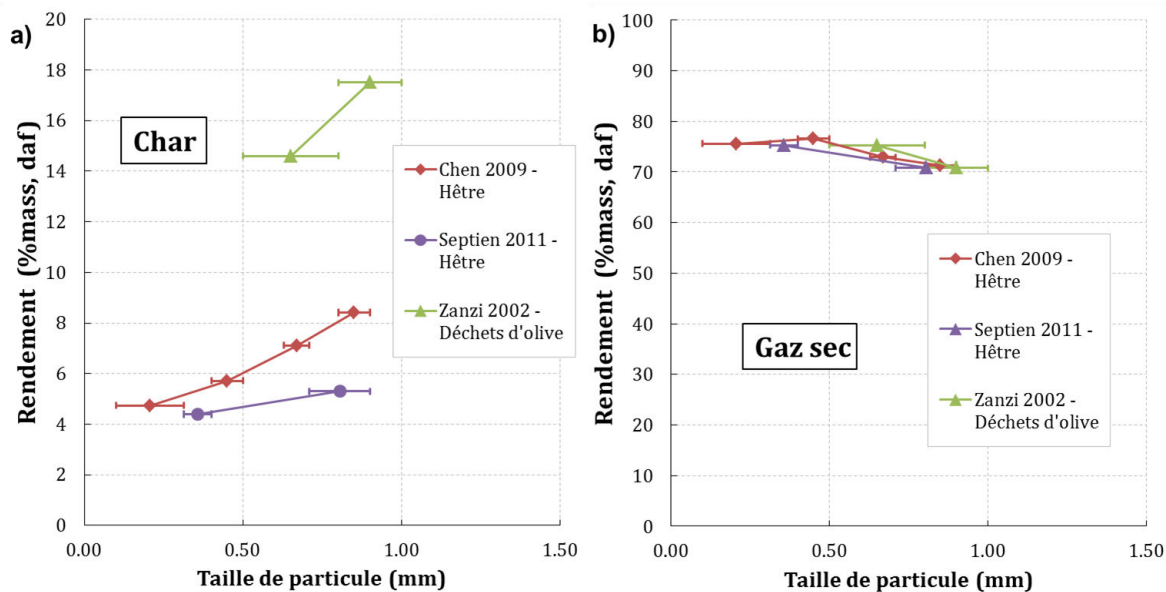


FIGURE 1.18 – Rendements en char et en gaz sec lors de la pyrolyse à 950 et 1000 °C en fonction de la taille de particule

On observe que ces rendements sont moins sensibles à la variation de taille de particule à ces températures qu'à 800 °C. En effet, la température plus élevée du réacteur intensifie les transferts de chaleur dans la particule et donc la cinétique apparente de la réaction de pyrolyse.

Le temps de séjour des grosses particules est donc plus long et elles sont plus pyrolysées à 1000 °C qu'à 800 °C.

Influence du temps de passage du gaz : L'influence du temps de passage du gaz a été étudiée par Chen (2009) et Septien (2011) avec du hêtre et par Sun *et al.* (2010) avec des coques de noix et des balles de riz en conditions de pyrolyse. Comme on l'a vu, le temps de séjour des particules dépend aussi du temps de passage du gaz dans le réacteur (Équation 1.14). Dans les essais présentés, le temps de séjour des particules varie donc en même temps que celui du gaz. Les conditions opératoires de ces essais sont données dans le tableau 1.6.

Biomasse	Temps de séjour des particules (s)	Taille de particule (μm)	Température (°C)	Références
Hêtre	[1,1 - 3,2]	[100 - 313]	800 - 1000	(Chen 2009)
Hêtre	[2 - 4]	[315 - 450]	800 - 1000	(Septien 2011)
Noix et balle de riz	[0,9 - 2,2]	< 425	800 - 1000	(Sun <i>et al.</i> 2010)

Tableau 1.6 – Conditions expérimentales des études sur l'influence du temps de passage du gaz

La vitesse du gaz dans ces essais variant entre 0,3 et 1 m.s^{-1} , elle n'est pas négligeable par rapport à la vitesse de glissement des particules qui varie de 0,1 à 0,5 m.s^{-1} dans les essais de Chen. Le temps de séjour des particules dépend donc du temps de passage du gaz, mais aussi de la taille de particule et de la température du réacteur. Les rendements en solide (char + cendres) à 800 °C (jaune) et 1000 °C (rouge) sont présentés sur la figure 1.19.

Le rendement en solide atteint son minimum et se stabilise après 1 à 1.5 s de temps de passage du gaz à 800 °C, et après moins d'une seconde au-delà de 1000 °C. Cela veut dire que le temps de séjour des particules est suffisant pour que la pyrolyse soit complète. On peut donc dire qu'avec des particules de hêtre inférieures à 425 μm , la pyrolyse est complète pour un temps de passage du gaz d'environ 1 s.

Influence de la température

La température est sans doute le paramètre qui a le plus d'influence sur les produits de pyrolyse en four à chute. Dans cette partie nous nous limiterons à l'étude d'essais réalisés avec différentes essences de bois pour des tailles de particules relativement faibles et des temps de passage de gaz suffisants pour que la réaction de pyrolyse soit complète. Les conditions opératoires des essais présentés sont données dans le tableau 1.7.

Les tailles de particules sont inférieures à 500 μm à part pour les essais de Zanzi *et al.* (2002) et les temps de passage du gaz sont supérieurs à 2 s hormis pour les essais de Wei *et al.* (2006). D'après les résultats présentés précédemment, la pyrolyse semble être complète pour tous ces essais. Les rendements en gaz et en char sont donnés dans les figures 1.20 a) et b). Pour permettre une meilleure lisibilité des tendances observées une courbe de tendance suivant un polynôme de degré 3 a été tracée (courbe noire en pointillé). Cette courbe n'a pas de signification physique particulière.

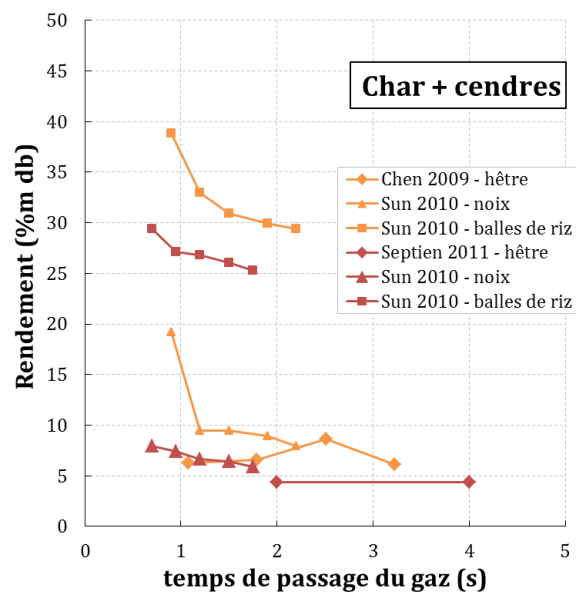


FIGURE 1.19 – Rendements en solide (char + cendres) de la biomasse en fonction du temps de passage du gaz à 800 °C (jaune) et 1000 °C (rouge)

Biomasse	Température (°C)	Taille de particule (μm)	Temps de passage du gaz (s)	Références
Pin - épicéa	[800 - 1000]	[355 - 530]	$\sim 3,2$	(Dupont <i>et al.</i> 2008)
Hêtre	[800 - 950]	[100 - 313]	$\sim 3,2$	(Chen 2009)
Hêtre	[1000 - 1400]	[313 - 450]	$\sim 4,3$	(Septien <i>et al.</i> 2013)
Cyprès Hinoki	[600 - 1400]	< 500	[3 - 4,5]	(Zhang <i>et al.</i> 2006)
Bouleau	[800 - 1000]	[500 - 1000]	> 3	(Zanzi <i>et al.</i> 2002)
Pin	[500 - 800]	[300 - 450]	< 2	(Wei <i>et al.</i> 2006)
Hêtre	1400	< 500	2,6	(Qin <i>et al.</i> 2012a)

Tableau 1.7 – Conditions expérimentales des études concernant l'influence de la température sur la pyrolyse

Le rendement en char diminue rapidement entre 500 et 800 °C et atteint des rendements aux alentours de 2 %m à 1400 °C. La diminution du rendement en char s'explique par la température de réaction mais aussi par des réactions de gazéification avec la vapeur d'eau et le dioxyde de carbone dégagés lors de la pyrolyse, la vitesse de ces réactions augmentant avec la température. Le rendement en gaz sec augmente rapidement entre 500 et 800 °C. Au-delà de 800 °C tous

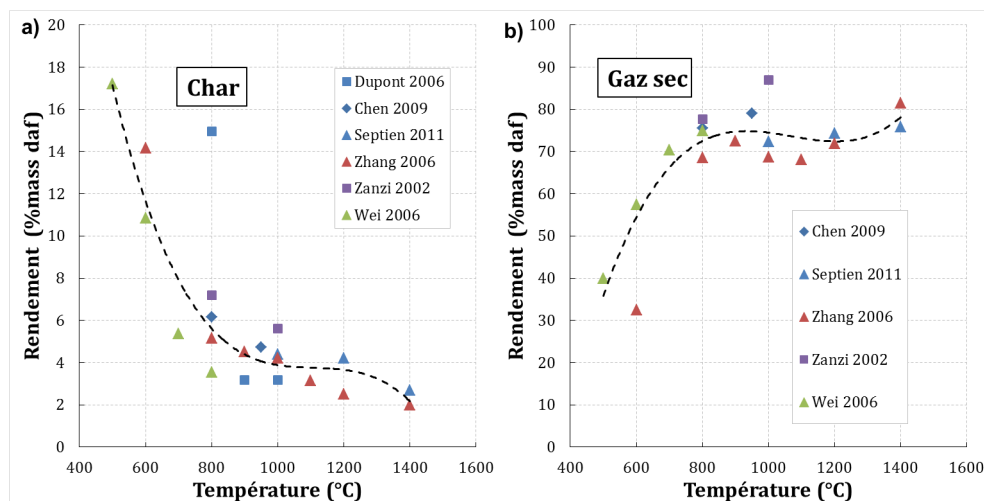


FIGURE 1.20 – Rendements en char et en gaz sec en fonction de la température de pyrolyse (la ligne en pointillés est une courbe de tendance suivant un polynôme de degré 3)

les résultats ne suivent pas les mêmes tendances, mais il semble qu'il y ait globalement une stagnation du rendement en gaz sec entre 70 et 80 %m. Cette stagnation s'explique par la production de suies à partir de 1000 °C (Qin *et al.* 2012a, Zhang *et al.* 2006).

Les rendements des principaux gaz (CO , CO_2 , H_2 et H_2O) sont présentés dans les figures 1.21 a), b), c) et d) en fonction de la température.

Les rendements en dihydrogène et en monoxyde de carbone augmentent avec la température alors que le rendement en vapeur d'eau diminue. L'évolution du rendement en dioxyde de carbone avec la température n'est pas la même dans toutes les études. Cependant, ce rendement est toujours inférieur à 5 mol.kg^{-1} et semble globalement diminuer entre 1200 et 1400 °C. L'augmentation du rendement en H_2 avec la température s'explique par les réactions de déshydrogénation des goudrons et des hydrocarbures gazeux ainsi que par les réactions de gazéification du char qui sont favorisées par l'augmentation de la température (Zhang *et al.* 2006). Pour Wei *et al.* (2006) l'augmentation du rendement en CO entre 500 et 800 °C est dû à la décomposition des fonctions hydroxyle, éther et carbonyle des polymères constitutifs du bois. L'augmentation à plus haute température s'explique quant à elle par les réactions de gazéification du char et éventuellement de reformage d'hydrocarbures. La décroissance des rendements en dioxyde de carbone et en vapeur d'eau peut s'expliquer par les réactions de gazéification du char, les réactions de reformage et par la réaction de gaz à l'eau.

Les rendements en hydrocarbures légers (CH_4 , C_2H_2 , C_2H_4 et C_2H_6) et en benzène sont donnés dans les figures 1.22 a), b), c), d) et e) en fonction de la température.

Le méthane est l'hydrocarbure léger le plus abondant. Son maximum de production est atteint entre 800 et 1000 °C, et il n'est presque plus produit à 1400 °C ($\sim 0,3 \text{ mol.kg}^{-1}$). L'acétylène atteint son maximum de production aux alentours de 1000 °C et n'est pas toujours détecté à 1400 °C. Le maximum de production de l'éthylène est atteint autour de 800 °C, et il n'est plus présent à partir de 1200 °C. Le C_2H_2 et le C_2H_4 sont produits dans des proportions semblables. La production d'éthane est plus faible ; elle atteint son maximum entre 600 et 800 °C et est nulle à partir de 1000 °C. Enfin le benzène atteint son maximum de production entre

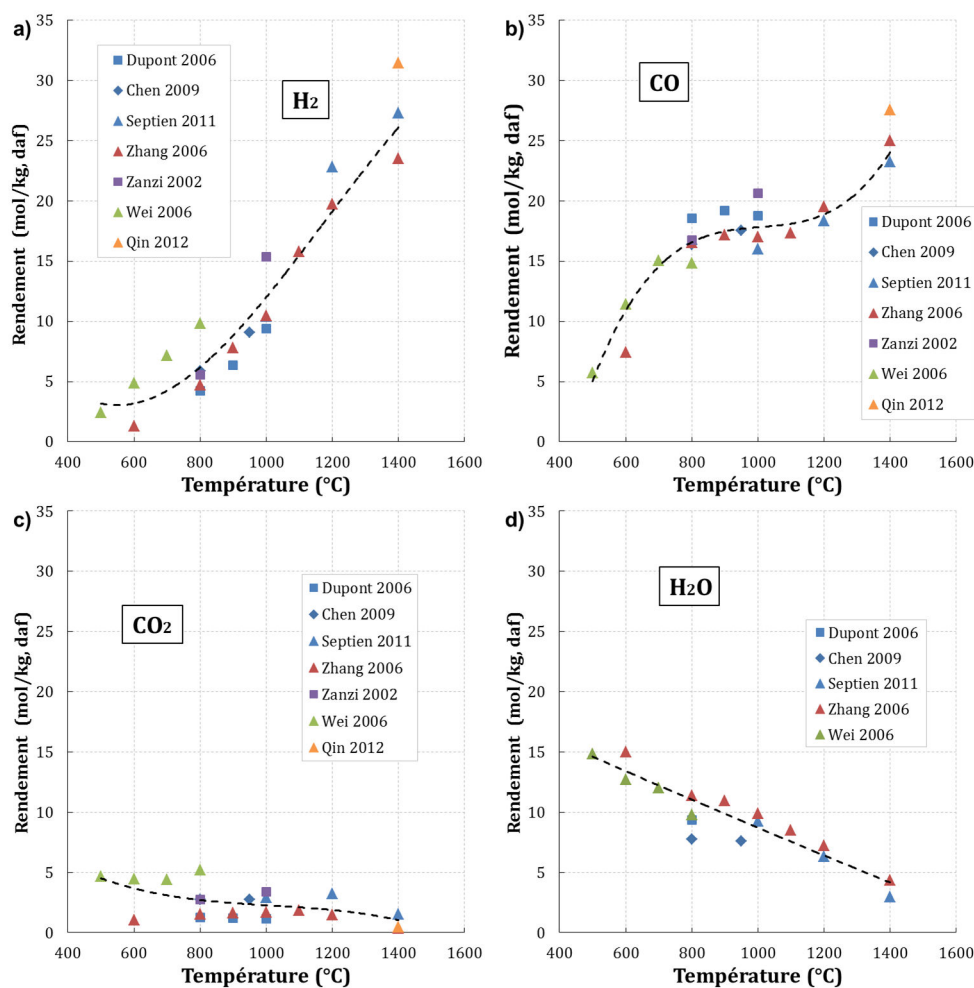


FIGURE 1.21 – Rendements en H₂, CO, CO₂ et H₂O en fonction de la température de pyrolyse (la ligne en pointillés est une courbe de tendance suivant un polynôme de degré 3)

800 et 1000 °C, et n'est plus produit au-delà de 1200 °C. L'augmentation du rendement de ces composés entre 500 et 800 °C est liée à la conversion du bois et aux réactions de craquage des goudrons. La diminution au-delà du maximum atteint s'explique principalement par des réactions de craquage et de reformage. On sait aussi que l'acétylène et le benzène jouent un rôle prépondérant dans la formation de suies au-delà de 1000 °C.

À notre connaissance, seuls Zhang *et al.* (2010) ont quantifié et analysé les goudrons produits lors de la pyrolyse de bois en four à chute. Le rendement global en goudrons diminue quand la température augmente, et plus aucun goudron n'est détecté à partir de 1200 °C. À 800 °C la quantité de goudrons totale mesurée est de 0,12 g.g⁻¹ db en prenant en compte le C₆H₆, et de 0,09 g.g⁻¹ db environ en ne le prenant pas en compte. Les principaux composés mesurés à 800 °C autres que le benzène sont le phénol, le naphtalène, le toluène, l'indène et le styrène qui représentent 61 %m des goudrons mesurés. On observe aussi que les composés oxygénés (alcools, aldéhydes, cétones, acides etc.) sont largement majoritaires à 600 °C et représentent alors 94,3 %m des goudrons analysés. Lorsque la température augmente, ils ne représentent plus que 22,4 %m à 800 °C et 3,8 %m à 900 °C des goudrons analysés. À partir de 1000 °C les

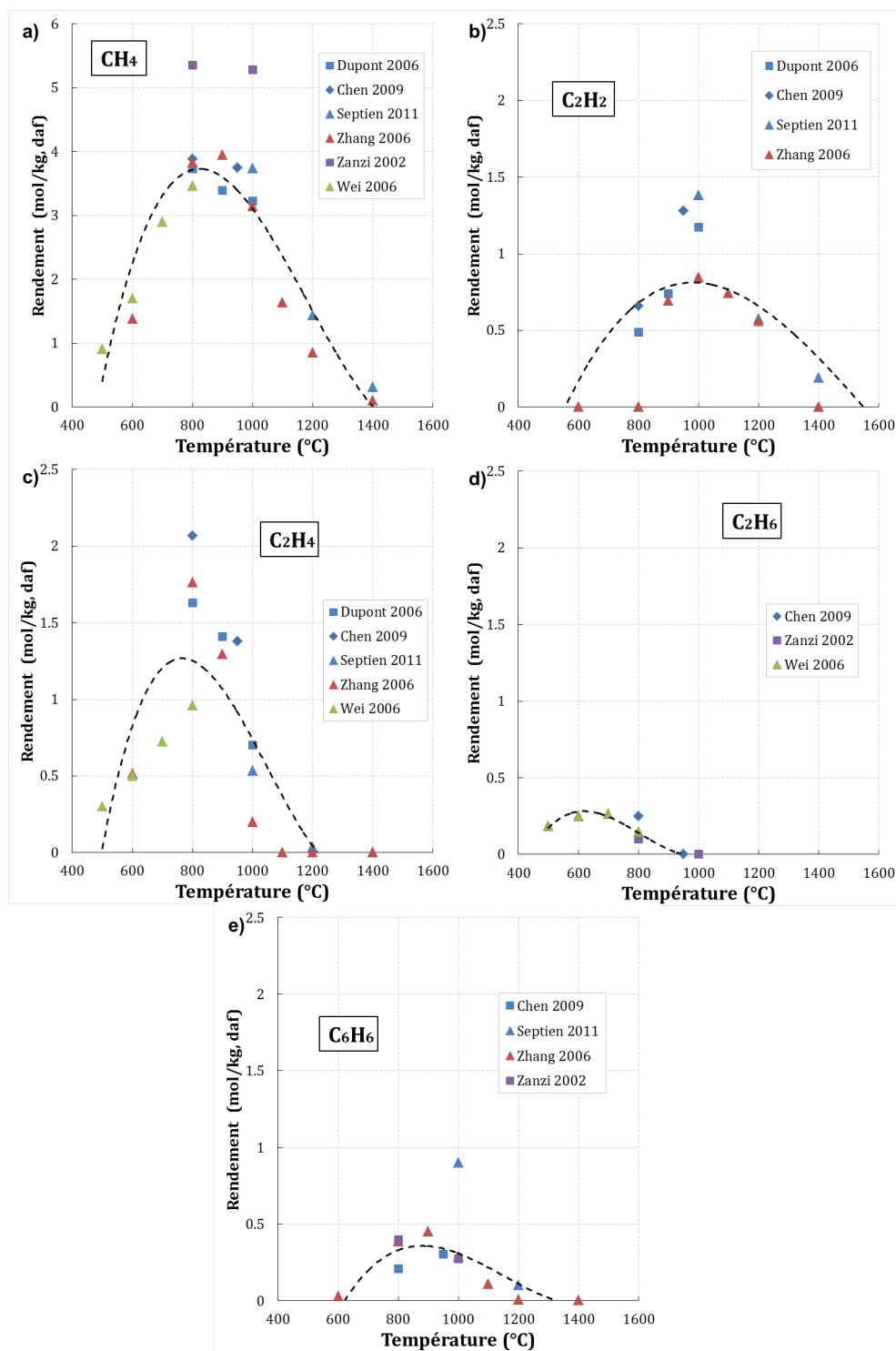


FIGURE 1.22 – Rendements en CH₄, C₂H₂, C₂H₄, C₂H₆ et C₆H₆ en fonction de la température de pyrolyse (la ligne en pointillés est une courbe de tendance suivant un polynôme de degré 3)

goudrons sont principalement constitués d'hydrocarbures polyaromatiques.

D'après ces résultats de la littérature, pour avoir un gaz de synthèse avec le moins d'hy-

drocarbure et le plus d'hydrogène et de monoxyde de carbone possible, il faut augmenter la température de pyrolyse. Ainsi à la température de 1400 °C les rendements en hydrocarbures légers sont les plus faibles et inférieurs au total à 0,2 mol.kg⁻¹, et les rendements en H₂ et en CO sont maximum, respectivement entre 23 et 32 mol.kg⁻¹ et 23 et 28 mol.kg⁻¹. Cependant la conversion de la biomasse en gaz sec n'est pas encore optimale et atteint environ 80 %m, à laquelle s'ajoute environ 10 %m de vapeur d'eau. Il reste donc environ 10 %m de biomasse non convertie, qui se trouve sous forme de char et de suies.

1.2.3 Études expérimentales de la gazéification en four à chute

Dans un RFE autothermique, du dioxygène ou de l'air est ajouté pour brûler une partie de la biomasse. De plus il peut être intéressant d'ajouter de la vapeur d'eau afin d'améliorer la conversion de la biomasse en gaz via la gazéification du char et des suies, et d'augmenter le rendement en H₂ grâce à la réaction de gaz à l'eau. Nous avons aussi vu que l'utilisation de CO₂ comme gaz porteur pouvait être envisagée afin d'éviter de diluer le gaz de synthèse produit. Dans cette partie sont donc recensés et discutés les résultats de la littérature concernant l'étude de la gazéification de biomasse avec ajout de H₂O, de CO₂ et de O₂. Ces essais seront appelés par la suite "essais en présence de H₂O, CO₂ ou O₂", même si on sait que H₂O et CO₂ sont également présents dans les essais de pyrolyse en tant que produits.

Influence de l'ajout de H₂O et de CO₂

La gazéification en four à chute sous vapeur d'eau a été étudiée par Wei *et al.* (2007), Zhang *et al.* (2010), Couhert *et al.* (2009), Dupont (2006), Qin *et al.* (2012a) et Septien *et al.* (2013). Les conditions de leurs essais sont données dans le tableau 1.8. Le ratio S/B est le rapport massique entre la vapeur d'eau et la biomasse sèche injectés en g.g⁻¹ db.

Biomasse	S/B (g.g ⁻¹ db)	Taille de particule (μm)	Temps de passage du gaz (s)	Température (°C)	Références
Pin	[0 - 1]	[300 - 450]	< 2	[750 - 850]	(Wei <i>et al.</i> 2007)
Cyprès Hinoki	[0 - 2,3]	< 500	[3 - 4,5]	[600 - 1400]	(Zhang <i>et al.</i> 2010)
Hêtre	~ 6,5	[50 - 500]	> 3	[1200 - 1400]	(Couhert <i>et al.</i> 2009)
Pin - épicéa	[0 - 4]	[355 - 530]	~ 3,2	[800 - 1000]	(Dupont 2006)
Hêtre	[0 - 0,75]	< 500	[2,6 - 2,8]	1400	(Qin <i>et al.</i> 2012a)
Hêtre	[0 - 6,4]	[313 - 450]	~ 4,3	[1000 - 1400]	(Septien <i>et al.</i> 2013)

Tableau 1.8 – Conditions expérimentales des études concernant l'influence de la présence de vapeur d'eau

Tous les auteurs ont constaté que l'ajout de vapeur d'eau augmentait la conversion du carbone de la biomasse en gaz, ce qui est expliqué par la gazéification du char par la vapeur d'eau (Zhang *et al.* 2010), et par la production plus faible de suies à haute température (Qin *et al.* 2012a, Zhang *et al.* 2010). L'amélioration du rendement dépend principalement du ratio S/B et de la température. Les figures 1.23 a), b), c), d), e) et f) présentent l'évolution des rendements des principaux gaz en fonction de la température pour différents ratio S/B.

On peut voir que l'ajout de vapeur d'eau a une forte influence sur la composition du gaz de synthèse. La présence de vapeur d'eau favorise la production de H_2 et de CO_2 . Dans les études de Zhang *et al.* (2010) et Septien *et al.* (2013) l'augmentation des rendements en H_2 et CO_2 commence à partir d'environ 1000 °C ; dans celle de Wei *et al.* (2007), l'influence est observable dès 800 °C. Dans les études de Zhang *et al.* (2010) et de Wei *et al.* (2007) les rendements en CO ne sont pas significativement différents de ceux obtenus en pyrolyse. Cependant les études de Couhert *et al.* (2009) et de Septien *et al.* (2013), pour lesquelles le ratio S/B est le plus élevé, montrent une diminution du rendement en CO. Ces tendances peuvent s'expliquer par la réaction de gaz à l'eau dont l'équilibre est déplacé vers la production de CO_2 et de H_2 au détriment du CO. Cet effet est plus fort au-delà de 1200 °C car la réaction de gaz à l'eau est alors proche de l'équilibre en sortie du four à chute (Septien 2011). L'influence de la présence de vapeur d'eau sur les hydrocarbures légers est moins importante. On peut voir que le méthane est un peu plus produit que sous gaz neutre entre 1000 et 1400 °C (Zhang *et al.* 2010) alors que l'acétylène est moins produit en présence de vapeur d'eau à partir de 1000 °C. Par contre il n'y a pas de différence significative entre les rendements en éthylène en pyrolyse et en présence de vapeur d'eau. D'après Zhang *et al.* (2010), l'ajout de vapeur d'eau diminue significativement le rendement en goudrons pour des températures inférieures à 1000 °C par rapport aux rendements mesurés en pyrolyse.

À notre connaissance, seules deux publications ont fait l'objet de l'étude de l'influence de l'ajout de CO_2 sur la gazéification de la biomasse en four à chute : Farrow *et al.* (2015) et Ueki *et al.* (2010).

Farrow *et al.* (2015) ont étudié la pyrolyse de biomasse en présence de CO_2 d'une part et de N_2 d'autre part. Cependant cette étude se situe dans le cadre de la recherche sur l'oxycombustion de biomasse. Les conditions opératoires ne sont donc pas adaptées à l'étude de la gazéification en RFE, comme par exemple les temps de passage qui sont relativement faibles entre 200 et 600 ms. Par contre la gamme de température de réaction est représentative d'un RFE et varie entre 900 et 1450 °C. Dans cette étude les gaz ne sont pas analysés. Cette étude montre que la conversion de la biomasse en gaz augmente avec la température et le temps de séjour. Que ce soit à 1100 °C ou 1450 °C, le taux de conversion est stable au-delà de 400 ms, ce qui suggère que la conversion est terminée. L'ajout de CO_2 améliore le taux de conversion de la biomasse en gaz, de respectivement 1 et 4 %m.

Ueki *et al.* (2010) ont étudié l'influence de l'ajout de H_2O et de CO_2 , ainsi que celui d'un mélange H_2O-CO_2 entre 1000 et 1300 °C sur la gazéification de cèdre du Japon. Dans cette étude seuls le CO et le H_2 sont analysés. Le principal résultat est que la conversion de la biomasse en CO et H_2 augmente en présence de CO_2 . Le rendement en CO augmente avec la température en présence de CO_2 comme en atmosphère inerte alors que le rendement en H_2 augmente jusqu'à 1200 °C avant de diminuer à 1300 °C. Cette diminution est sans doute due à

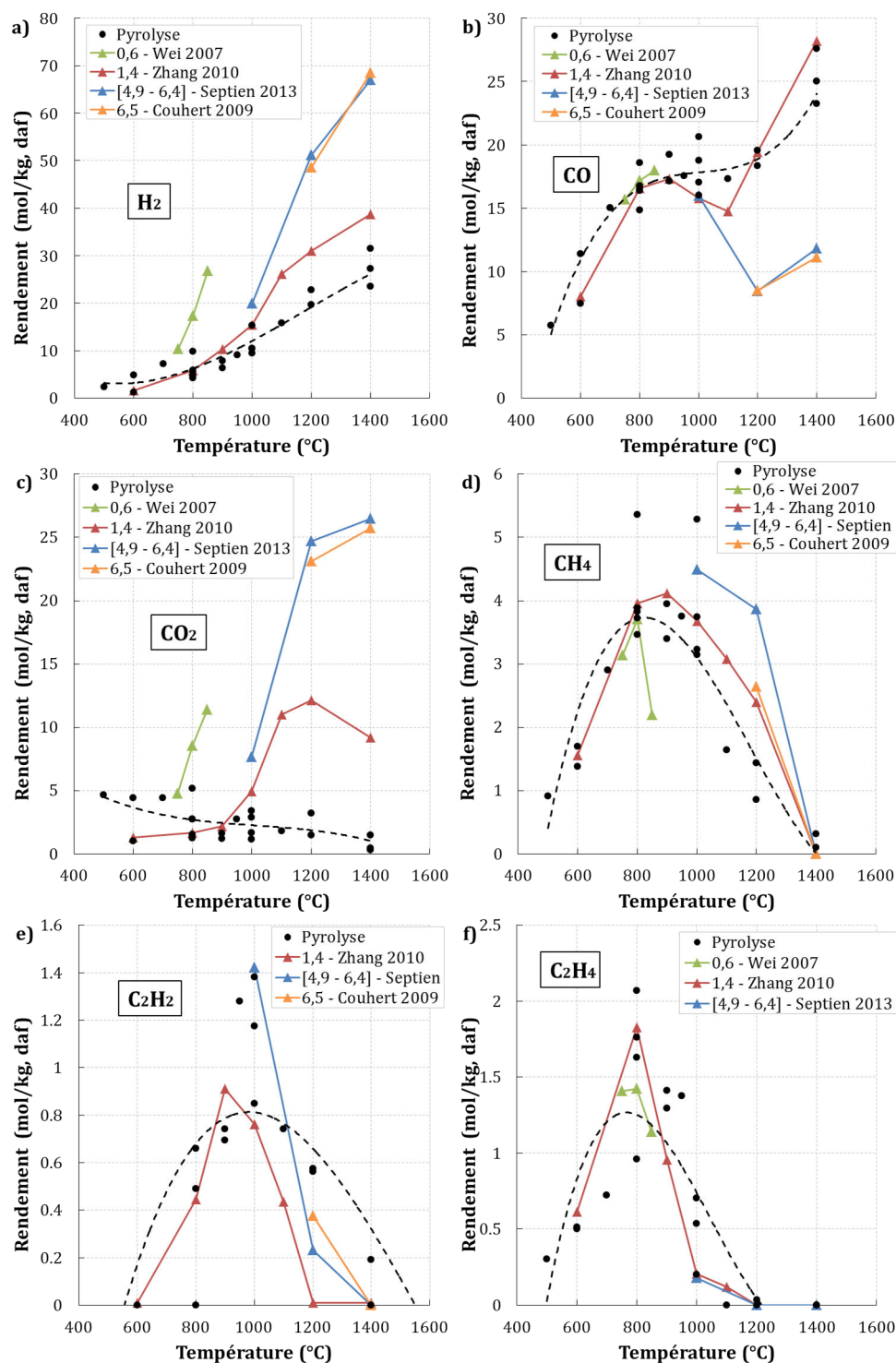


FIGURE 1.23 – Rendements en H₂, CO, CO₂, CH₄, C₂H₂ et C₂H₄ en fonction de la température pour différents ratio S/B (en noir sont présentés les résultats de la littérature concernant la pyrolyse de biomasse, voir les figures 1.21 et 1.22)

la réaction de gaz à l'eau qui est déplacée vers la consommation de H₂ lorsque la température augmente. Concernant l'étude du mélange H₂O-CO₂, les auteurs ont observé un effet synergique

favorable pour la production de CO et défavorable pour la production de H₂.

Influence de l'ajout de O₂

La gazéification de la biomasse en présence de O₂ a été étudiée par Zhao *et al.* (2009; 2010), Zhang *et al.* (2010), Qin *et al.* (2012a;b) et Yu *et al.* (2013). Le tableau 1.9 rassemble les conditions expérimentales de ces études menées en four à chute.

Biomasse	λ	Température (°C)	Taille de particule (μm)	Temps de passage du gaz (s)	Références
Balles de riz	[0,22 - 0,34]	[700 - 1000]	nc.	[1,5 - 1,96]	(Zhao <i>et al.</i> 2009)
Noix	[0,22 - 0,34]	[700 - 1000]	nc.	[1,5 - 1,89]	(Zhao <i>et al.</i> 2010)
Hêtre	[0,25 - 0,5]	[1000 - 1400]	< 500	[2,5 - 5,9]	(Qin <i>et al.</i> 2012a;b)
Cyprès Hinoki	0,43	[800 - 1200]	< 500	[3 - 4,5]	(Zhang <i>et al.</i> 2010)
Paille de riz	[0,15 - 0,35]	[800 - 1200]	< 300	[1,9 - 5,5]	(Yu <i>et al.</i> 2013)

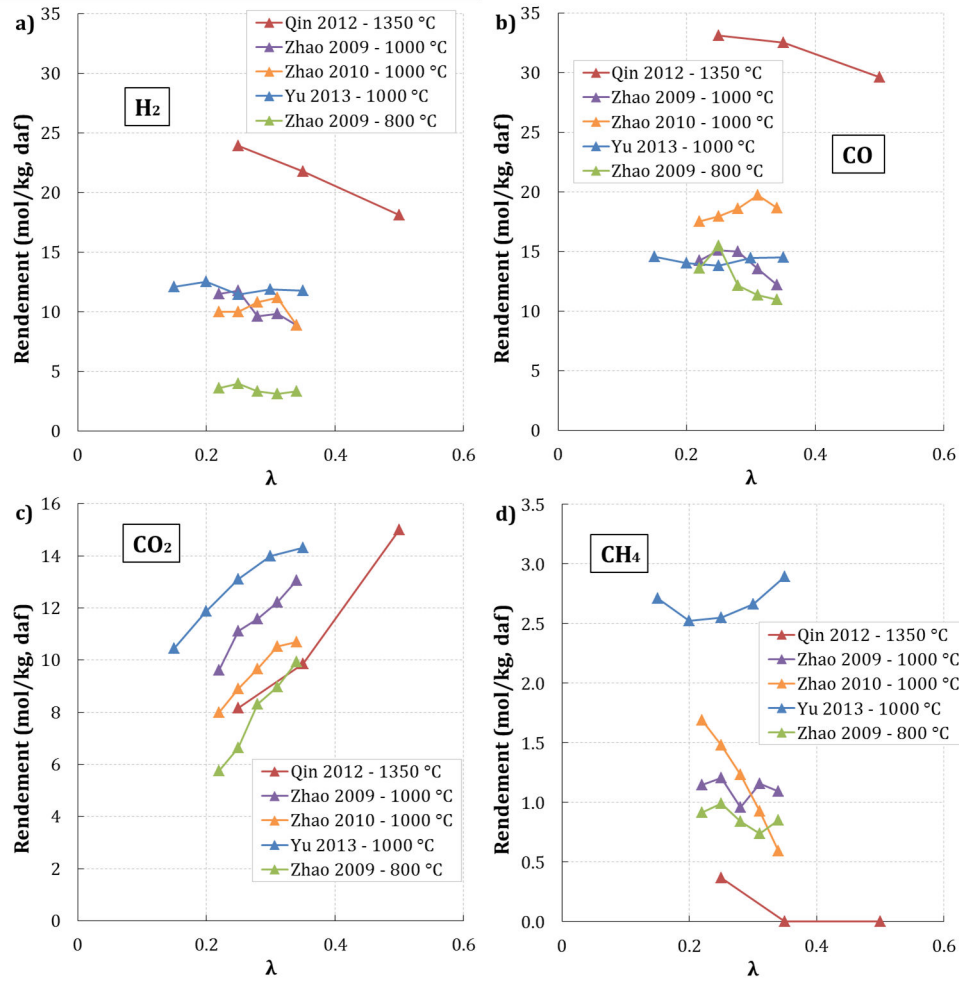
nc. : non connu

Tableau 1.9 – Conditions expérimentales des études sur l'influence de la présence d'O₂

D'après les résultats de la littérature présentés précédemment, les temps de séjour et les tailles de particules utilisées dans ces études sont suffisants pour avoir une pyrolyse complète de la biomasse. Zhao *et al.* (2010) ont étudié l'influence du temps de passage du gaz et ont observé que la composition du gaz était stable au-delà de 1 s. À notre connaissance l'influence de la taille de particule n'a pas été étudiée en présence de O₂. On remarquera que les biomasses utilisées sont variées et que les rendements peuvent dépendre de la biomasse. Certaines différences entre les résultats présentés par la suite peuvent s'expliquer par la différence de la nature de la biomasse utilisée.

Influence de la quantité de O₂ ajoutée : L'influence du facteur d'excès d'oxygène, λ , a été étudiée par Qin *et al.* (2012b), Zhao *et al.* (2009; 2010) et Yu *et al.* (2013). Les rendements en CO, CO₂, H₂ et CH₄ sont représentés dans les figures 1.24 a), b), c) et d) en fonction de λ .

Le rendement en H₂ semble relativement stable excepté à 1350 °C où il diminue quand λ augmente. De même, le rendement en CO ne présente pas d'évolution globale nette en fonction de λ . Le rendement en CO₂ augmente avec λ quelle que soit la température, du fait des réactions de combustion. Enfin, le rendement en CH₄ diminue significativement lorsque λ augmente dans les études de Zhao *et al.* (2010) et Qin *et al.* (2012b), alors qu'il reste stable dans les deux autres études (Yu *et al.* 2013, Zhao *et al.* 2009). La diminution du rendement pourrait s'expliquer par la combustion de plus en plus importante du méthane lorsque λ augmente.

FIGURE 1.24 – Rendements en H_2 , CO , CO_2 et CH_4 en fonction de λ

Yu *et al.* (2013) ont aussi quantifié la production de goudrons lors de la gazéification en présence d'oxygène ($\lambda = 0,2 - 0,35$) des composés constituant la biomasse, c'est à dire la lignine, les hémicelluloses et la cellulose. Les résultats montrent que lorsque λ augmente, la production de goudrons diminue à cause de leur combustion. Un autre résultat intéressant est que, dans les conditions de l'étude ($T = [800 - 1100 \text{ °C}]$ et $\lambda = [0,2 - 0,35]$), la cellulose est le polymère qui produit le moins de goudrons et la lignine celui qui en produit le plus.

Yu *et al.* (2013) ont aussi étudié l'influence de la concentration de O_2 en entrée de réacteur à λ constant, égal à 0,2. Ils ont observé une augmentation de 7 - 8 %m de la conversion du carbone en gaz lorsque la concentration en O_2 augmente de 21 à 30 %. Ils ont observé aussi une légère diminution des rendements en CO et CH_4 et une augmentation des rendements en H_2 et en CO_2 .

Influence de la température en présence d'oxygène : L'influence de la température en présence de O_2 a été étudiée par Zhang *et al.* (2010), Zhao *et al.* (2009; 2010) et Yu *et al.* (2013). La conversion du carbone de la biomasse en gaz en fonction de la température est donnée dans

la figure 1.25.

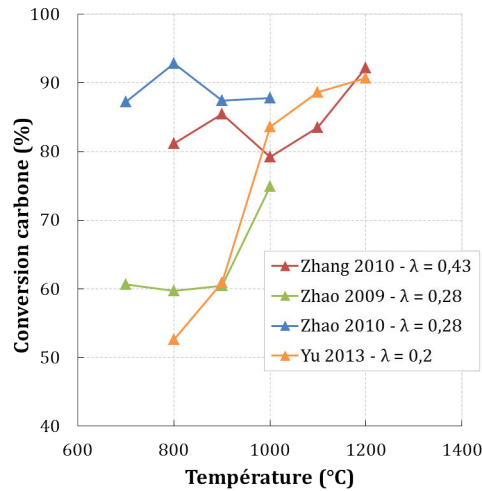


FIGURE 1.25 – Conversion du carbone de la biomasse en gaz en fonction de la température en présence d'O₂

On peut voir que la conversion du carbone de la biomasse a tendance à augmenter avec la température à partir d'environ 900 - 1000 °C. Les rendements en gaz en fonction de la température sont donnés dans la figure 1.26.

Les tendances observées sont assez similaires à celles observées en pyrolyse. Les rendements en H₂ et en CO augmentent avec la température et le rendement en CH₄ a tendance à diminuer à partir de 900 °C. Enfin le rendement en CO₂ augmente jusqu'à environ 1000 °C avant de diminuer au-delà. Les réactions de combustion des goudrons et des hydrocarbures légers et la réaction de gaz à l'eau sont certainement les principaux phénomènes dans ces conditions opératoires.

Influence de l'ajout de vapeur d'eau en présence de O₂ : Qin *et al.* (2012a) ont étudié l'influence de l'ajout de H₂O en présence de O₂ pour un λ de 0,3 à 1400 °C. Les tendances sont les mêmes que celles observées lors de l'ajout de vapeur d'eau sans oxygène. Ainsi, les rendements en H₂ et CO₂ augmentent avec la quantité de vapeur d'eau ajoutée, alors que les rendements en CO et en suies diminuent. Dans cette étude les influences du temps de passage du gaz, de la concentration en oxygène, du facteur d'excès d'oxygène et de la température sont aussi étudiées dans une atmosphère mixte O₂-H₂O. Les tendances observées sont similaires à celles observées en présence d'oxygène et ne sont donc pas détaillées ici.

1.2.4 Conclusion sur les études expérimentales en four à chute

Au-delà de la nature de la biomasse - dont il est difficile d'évaluer précisément l'influence - les propriétés physiques du solide, telles que la taille ou la densité, ont un impact très net sur la pyrolyse. En effet, elles influent sur le temps de séjour des particules ainsi que sur la cinétique apparente de la pyrolyse du fait des limitations aux transferts de chaleur. En pratique, on constate par exemple qu'à 800 °C en four à chute pour un temps de passage du gaz de 3 à 4,5 s, seules les particules de bois de taille inférieure à 500 μ m sont complètement pyrolysées.

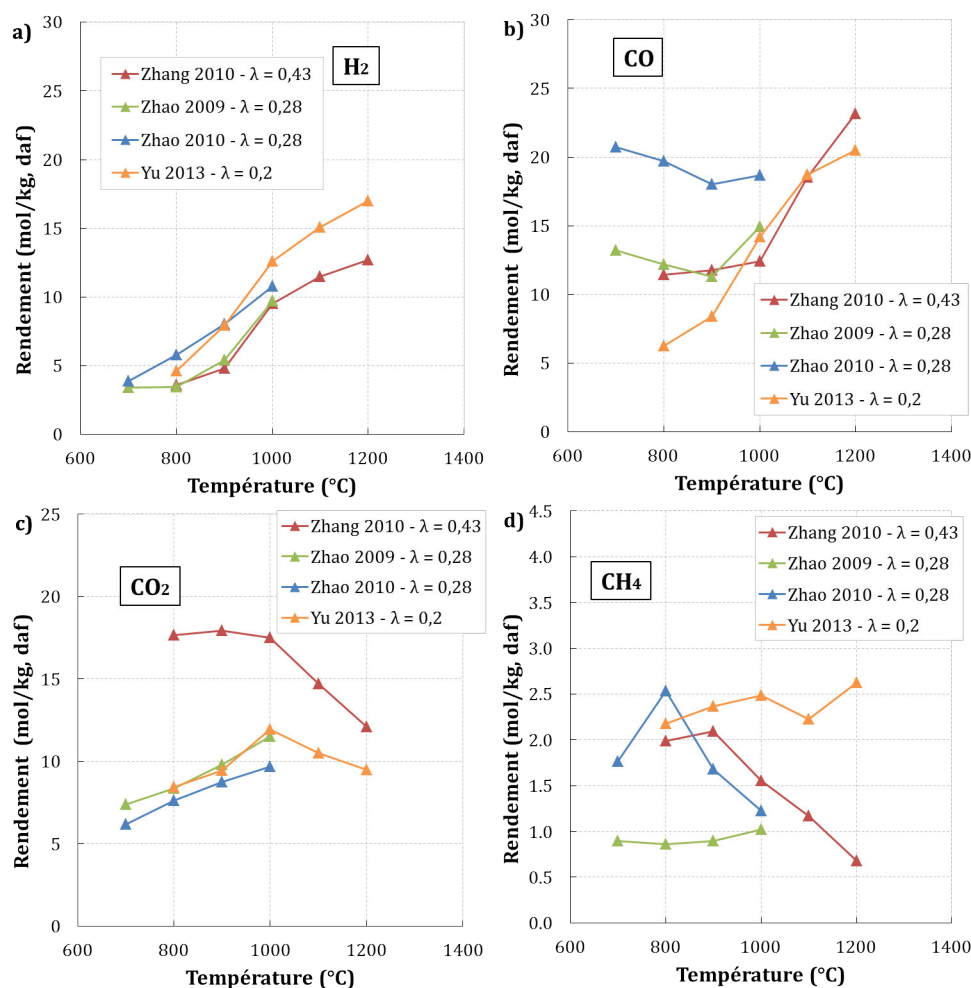


FIGURE 1.26 – Rendements en H₂, CO, CO₂ et CH₄ en fonction de la température en présence d'O₂

La température est aussi un paramètre crucial pour la pyrolyse. Ainsi les rendements en char et en goudrons diminuent fortement lorsque la température augmente alors que le rendement en gaz produit augmente. On peut aussi noter que la production de suies en quantités non négligeables a été observée à partir de 1000 °C. Nous avons remarqué une très bonne cohérence des résultats obtenus à partir de différentes essences de bois, que ce soit pour les rendements globaux en char ou en gaz ou pour les rendements des différentes espèces gazeuses.

En présence de H₂O et de CO₂ la conversion de la biomasse en gaz est favorisée par rapport à la pyrolyse grâce aux réactions de gazéification et de combustion du char, et à la diminution de la quantité de suies produites. Les rendements des différents gaz sont fortement influencés par la présence de H₂O, particulièrement au-delà de 1000 °C. La réaction de gaz à l'eau est certainement une des principales réactions responsables des tendances observées. Malgré le peu d'études disponibles dans la littérature, on peut remarquer que la production de CO et de H₂ semble significativement améliorée en présence de CO₂.

Même s'il est difficile de dégager des tendances nettes de l'influence de λ sur la composition

du gaz, il est clair que la conversion de la biomasse en gaz est améliorée en présence de O_2 par rapport à la pyrolyse. Cela peut être dû à des réactions de gazéification ou de combustion du char, des suies et des goudrons. De fait, nous avons pu observer que les rendements en CO_2 augmentent avec λ dans toutes les études. Par ailleurs, la conversion du carbone de la biomasse en gaz augmente avec la température, de même que les rendements en H_2 et en CO .

1.3 Études expérimentales en RFE pilote

Le four à chute permet de reproduire les principales conditions d'un RFE - excepté la pression - mais cela reste un équipement à l'échelle du laboratoire. Il est nécessaire d'étudier la gazéification de la biomasse dans des RFE pilotes (débit de biomasse $> 20 \text{ kg.h}^{-1}$) afin de pouvoir atteindre des conditions plus représentatives d'un RFE telles que l'autothermicité, une pression élevée et des conditions dans lesquelles le gaz de synthèse est peu dilué. Il existe actuellement très peu de RFE pilote fonctionnant avec de la biomasse ; à notre connaissance seuls deux ont fait l'objet de publications. Le premier est un RFE allothermique se trouvant à l'Université de Nagoya au Japon (Kobayashi *et al.* 2009) et le second est un RFE autothermique construit par le SP Energy Technology Center (ETC) à Piteå en Suède (Weiland *et al.* 2013).

1.3.1 Expériences dans le RFE allothermique de l'université de Nagoya

Le schéma de ce RFE et ses caractéristiques sont présentés sur la figure 1.27.

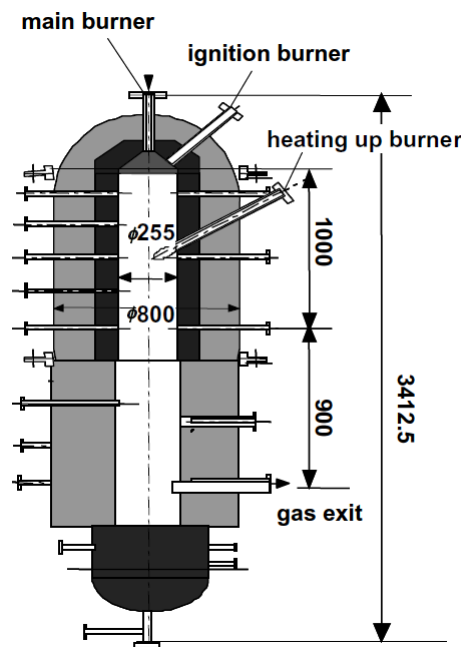


FIGURE 1.27 – Schéma du RFE de l'université de Nagoya (Kobayashi *et al.* 2009)

Pendant les expériences, de l'air est injecté dans le brûleur principal (main burner), dans le brûleur de chauffage (heating-up burner) et dans le brûleur au méthane (ignition burner). La

biomasse est introduite au niveau du brûleur principal par un système d'injection pneumatique. Le débit de bois varie entre 19 et 27 kg.h⁻¹. Du fait des limitations du brûleur principal et des pertes thermiques, le brûleur au méthane (ignition burner) reste allumé durant les expériences pour maintenir la température suffisamment élevée. Le débit de méthane est constant pour tous les essais (1,8 Nm³.h⁻¹) et le PCI du méthane brûlé représente entre 10 et 20 % du PCI de la biomasse injectée. Ce n'est donc pas à proprement parler un RFE allothermique puisqu'une partie de la biomasse est aussi brûlée au niveau du brûleur principal.

Le gaz produit est ensuite refroidi dans un échangeur à eau. Les particules solides sont séparées du gaz via un cyclone et un filtre; une partie du gaz est récupérée pour être analysée par chromatographie gazeuse. Le reste du gaz est brûlé dans une chambre de combustion (non représentée). La température est mesurée par 8 thermocouples disposés le long du réacteur.

Pour quantifier la quantité d'O₂ ajouté les auteurs n'ont pas utilisé le λ mais le ratio O/C défini comme le rapport molaire de l'oxygène injecté (biomasse et O₂) et le carbone injecté (biomasse et méthane). La valeur de O/C correspondant à la combustion stœchiométrique $\lambda = 1$) est de 2,78. La température logarithmique moyenne, la quantité de gaz produit, la conversion du carbone en gaz, le rendement sur gaz froid et la composition du gaz dans le réacteur sont donnés dans les figures 1.28 a), b) et c). Le rendement sur gaz froid, η_{gf} , est défini par l'équation 1.21.

$$\eta_{gf} = \frac{PCI_{Syngas} \dot{m}_{Syngas}}{PCI_{biomasse} \dot{m}_{biomasse}} \quad (1.21)$$

Avec PCI_i le PCI massique de i en kJ.kg⁻¹ et \dot{m}_i le débit massique de i en kg.s⁻¹.

Sur la figure 1.28 a) on peut voir que la température moyenne mesurée dans le réacteur augmente comme attendu avec le ratio O/C. La température maximale dans le RFE est mesurée 50 cm après le brûleur; elle est supérieure d'environ 100 °C à la moyenne calculée. La production de gaz augmente avec le ratio O/C. Cette augmentation est due en partie à l'augmentation de la conversion de la biomasse (Figure 1.28 b)) mais surtout à l'injection d'une quantité plus importante d'air dans le réacteur. La conversion du carbone en gaz augmente légèrement avec la température même si elle est toujours proche de 100 % malgré une variabilité des résultats de l'ordre d'environ 10% de rendement. Ces valeurs de conversion sont plus élevées que les valeurs obtenues en four à chute aux mêmes températures. On constate aussi que le rendement sur gaz froid est peu impacté par la variation de O/C dans cette gamme de fonctionnement. Le rendement calculé le plus élevé est de 67 %. Les fractions de CO et de CH₄ diminuent légèrement lorsque O/C augmente alors que la fraction de H₂ est stable et celle de CO₂ augmente. Les réactions de combustion et l'augmentation de la température du réacteur permettent d'expliquer l'augmentation de la fraction de CO₂ et la diminution de celle du CH₄. D'après Kobayashi *et al.* (2009) la réaction de gaz à l'eau est à l'équilibre thermodynamique en sortie de réacteur à partir d'une température au centre du réacteur d'environ 1250 °C. On peut aussi remarquer que les tendances observées sur les gaz analysés sont similaires à celles observées en four à chute (Figure 1.24).

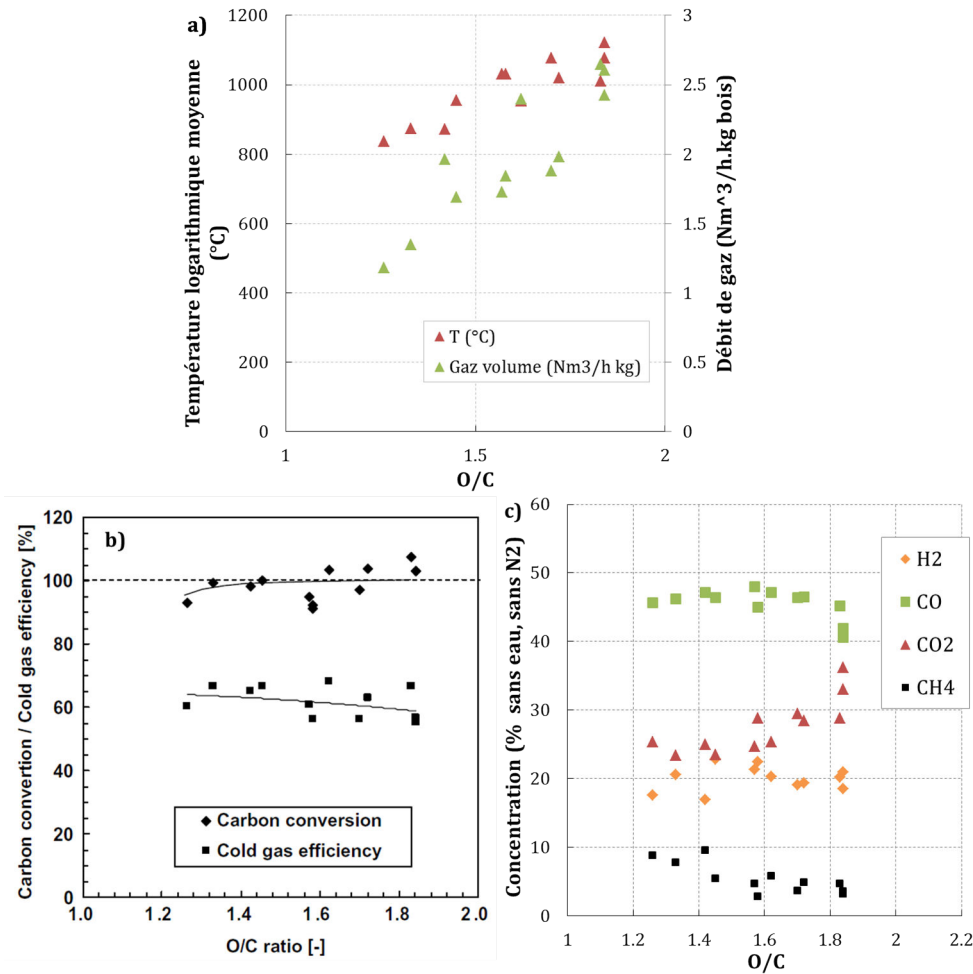


FIGURE 1.28 – a) Température et quantité de gaz produit, b) conversion du carbone en gaz et rendement sur gaz froid et c) composition du gaz, en fonction du ration O/C dans le RFE (Kobayashi *et al.* 2009)

1.3.2 Expériences dans le RFE autothermique de l'ETC à Piteå

Ce RFE a fait l'objet de nombreuses publications concernant l'étude de la gazéification de diverses biomasses (Öhrman *et al.* 2013a;b, Weiland *et al.* 2013; 2014; 2015) ainsi que l'analyse des suies (Wiinikka *et al.* 2014), des goudrons (Öhrman *et al.* 2014), des cendres (Ma *et al.* 2013) ou de l'eau de la trempe (Molinder et Öhrman 2014). Le schéma du RFE autothermique de l'ETC est présenté dans la figure 1.29. Ce RFE est alimenté en O₂ pur et peut fonctionner entre 1200 et 1500 °C, jusqu'à 7 bara de pression pour une puissance maximale de 1 MW_{th}.

La biomasse est stockée dans deux trémies étanches (lock-hoppers) d'un mètre-cube chacun, disposés en parallèle. Elle est transportée vers la tête du réacteur et est injectée dans le brûleur avec un flux de O₂. La biomasse réagit dans le réacteur, puis le gaz produit est refroidi par une trempe à l'eau avec deux niveaux de spray et un bullage dans de l'eau liquide. Le gaz est ensuite envoyé vers une torchère et une petite fraction du flux est analysé par μ GC. La majeure partie du solide reste emprisonnée dans l'eau de la trempe et peut être récupérée en fin d'essais. Un traçage à l'hélium est utilisé pour calculer les rendements en gaz ; la température

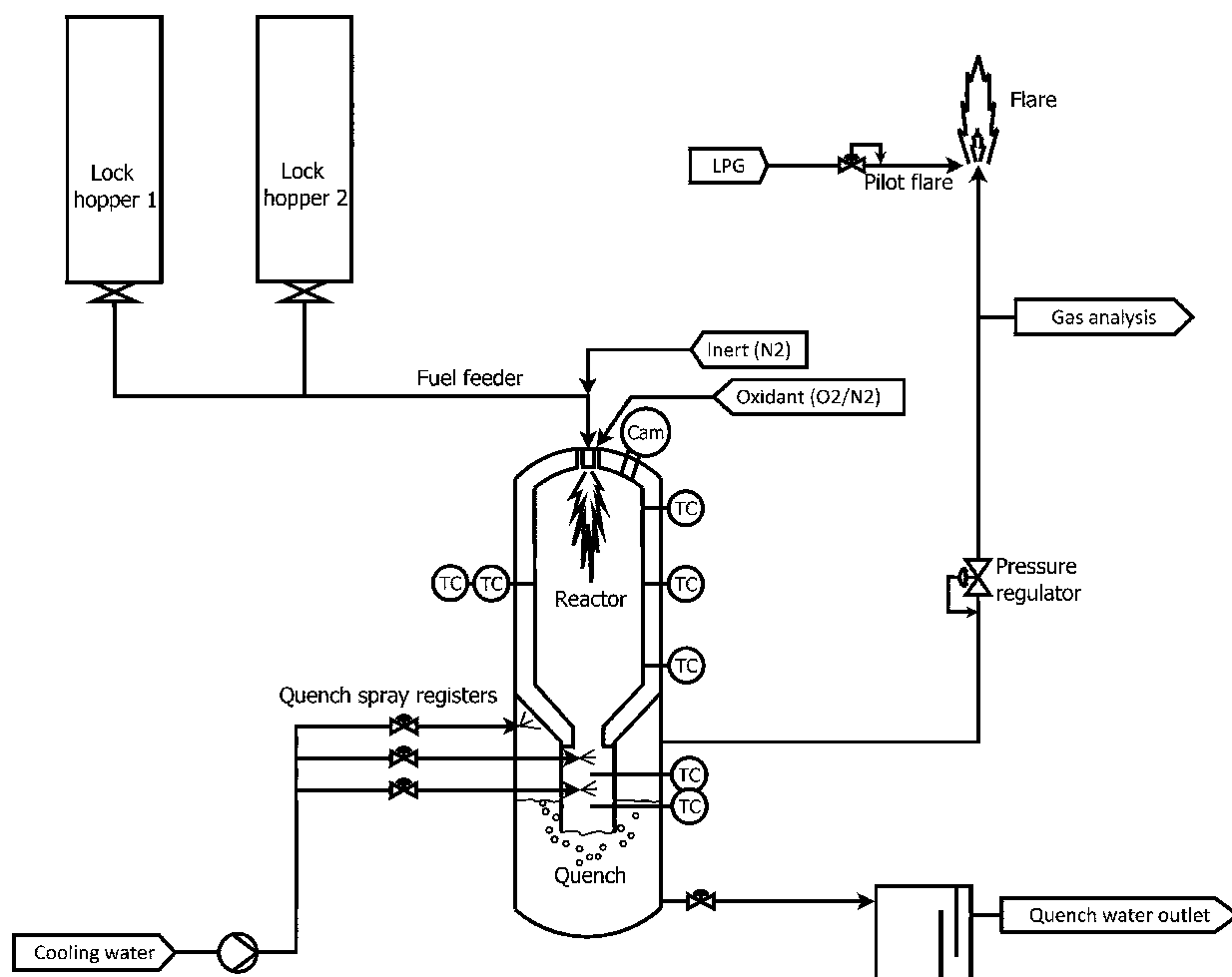


FIGURE 1.29 – Schéma du RFE autothermique de l'ETC de Piteå (Weiland *et al.* 2013)

des parois est mesurée par 5 thermocouples. Une caméra située en haut du réacteur permet de visualiser la flamme. Comme nous l'avons mentionné, de nombreuses études ont été menées sur ce pilote. Nous nous restreindrons à la présentation des résultats concernant directement notre travail, c'est à dire l'étude de la gazéification de biomasse lignocellulosique. Pour tous les résultats présentés par la suite, la biomasse utilisée est constituée de granulés de pin et d'épicéa broyés. Dans la figure 1.30 est présentée l'évolution de la température en fonction de λ pour deux niveaux de pression (2 et 7 bara) et trois débits d'alimentations en biomasse qui correspondent à trois puissances différentes : 200, 400 et 600 kWth. La température sélectionnée est la température maximale mesurée qui est celle au milieu du RFE.

Comme on peut s'y attendre la température dans le RFE augmente avec λ à cause de la combustion d'une plus grande partie de la biomasse. On voit aussi qu'elle augmente avec la puissance injectée. Par contre l'augmentation de la pression ne semble pas avoir une influence significative sur la température dans le RFE.

Dans la figure 1.31 sont présentées les évolutions des rendements en CO, CO₂, H₂ et CH₄ en fonction de λ . Les lignes pointillées correspondent à des calculs d'équilibre thermodynamique qui ne seront pas discutés ici.

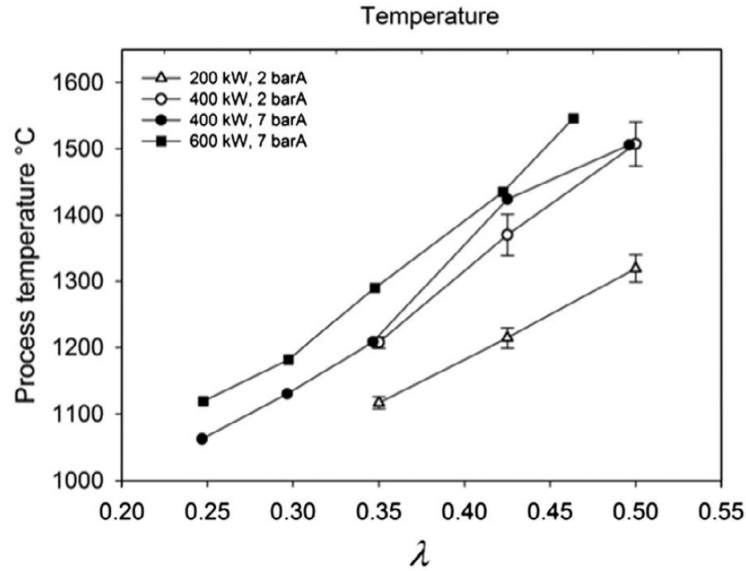


FIGURE 1.30 – Températures mesurées dans le RFE autothermique de l'ETC en fonction de λ (Weiland *et al.* 2015)

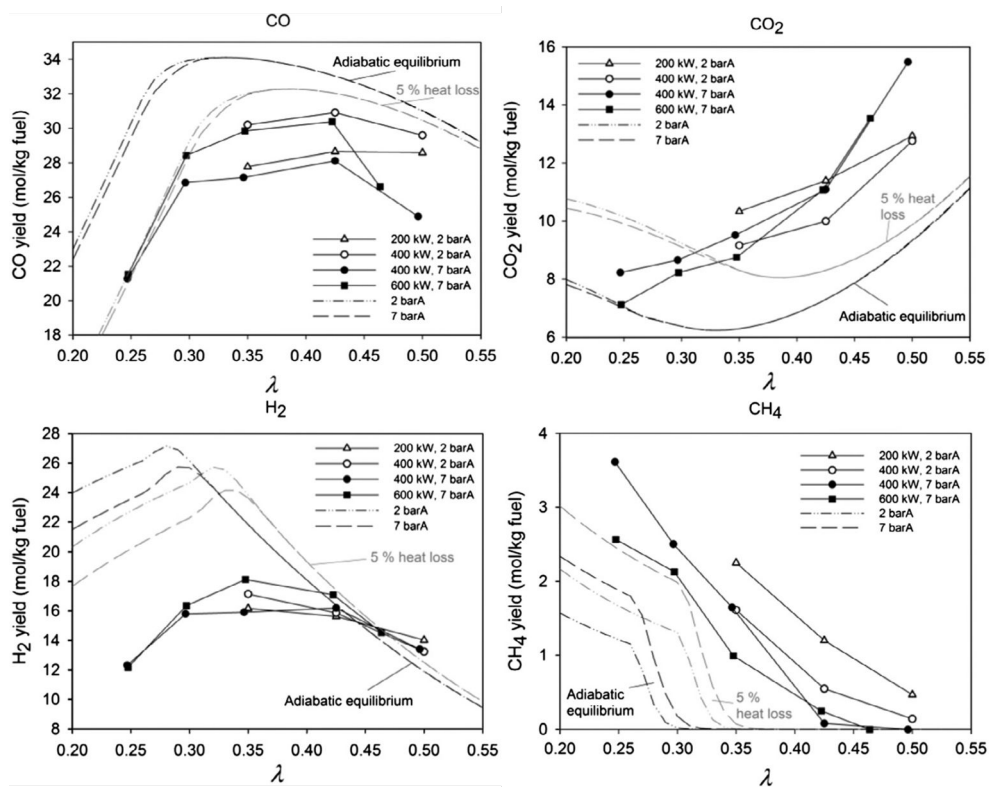


FIGURE 1.31 – Rendements en CO, CO₂, H₂ et CH₄ en sortie du RFE autothermique de l'ETC en fonction de λ (Weiland *et al.* 2015)

À 2 barA le rendement en CO est relativement stable entre $\lambda = 0,35$ et 0,5 alors qu'à 7

bara on observe une augmentation du rendement entre 0,25 et 0,3 puis un plateau entre 0,3 et 0,43 et enfin une diminution du rendement entre 0,43 et 0,5. Le rendement en CO semble aussi augmenter avec la puissance et diminuer quand la pression augmente. Cependant les variations sont relativement faibles. Le rendement en CO_2 augmente avec λ quelles que soient les conditions opératoires et il semble que cette augmentation soit moins rapide à 2 bara qu'à 7 bara. Le rendement en H_2 augmente de $\lambda = 0,25$ à 0,3 puis il reste relativement stable avec une légère décroissance à partir de $\lambda = 0,43$. Il n'y a pas d'influence significative de la pression et de la puissance de fonctionnement. Le rendement en CH_4 diminue lorsque λ augmente. Toutes ces tendances sont principalement expliquées par les réactions de combustion qui sont favorisées par l'augmentation de λ . L'augmentation des rendements en CO et H_2 pour λ variant de 0,25 à 0,35 peut aussi s'expliquer en partie par les réactions de gazéification du char et des suies qui sont notablement moins produits au-delà de $\lambda = 0,35$. Weiland *et al.* (2015) ont observé une très forte corrélation entre le rendement en méthane et la température, quelles que soient les conditions opératoires.

Pour caractériser les performances du RFE, Weiland *et al.* (2015) ont défini deux manières de calculer le rendement sur gaz froid. La première est la méthode classique dans laquelle le PCI du gaz total est pris en compte (rendement noté $\eta_{gf-élec}$). La seconde ne prend en compte que le H_2 et le CO pour le calcul du PCI du gaz (rendement noté $\eta_{gf-fuel}$). La première définition est utile pour caractériser le procédé si le gaz est utilisé pour produire de l'électricité dans une turbine par exemple, et la seconde s'applique dans le cas où le gaz produit est destiné à être utilisé pour la synthèse de biocarburants. Dans cette étude $\eta_{gf-élec}$ est maximal pour λ compris entre 0,3 et 0,35 avec un maximum à 76 %, et $\eta_{gf-fuel}$ est maximal pour λ compris entre 0,3 et 0,43 avec un maximum à 71%.

1.4 Les modèles de RFE

Dans cette section nous nous intéressons aux différents modèles qui ont été développés en lien avec des résultats expérimentaux. Dans un premier temps les modèles utilisant l'hypothèse que l'équilibre thermodynamique est atteint en sortie de RFE sont présentés. Ensuite, des modèles utilisant des cinétiques chimiques détaillées en phase gaz sont décrits. Finalement, nous discutons des modèles CFD (Computational Fluid Dynamics) 2D ou 3D développés pour simuler les RFE.

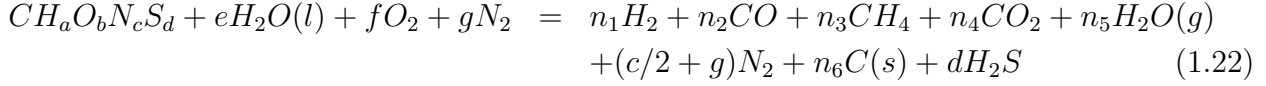
1.4.1 Modèles basés sur l'hypothèse de l'équilibre thermodynamique

Les modèles thermodynamiques sont des modèles 0D. Ce sont les plus simples à mettre en œuvre et peuvent être utilisés quel que soit le réacteur. Dans un premier temps nous regarderons les modèles considérant plusieurs réactions équilibrées, puis dans un second temps nous nous intéresserons aux modèles basés sur la minimisation de l'enthalpie libre, ou énergie de Gibbs, du système.

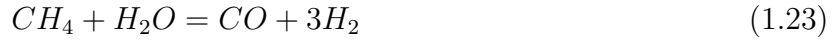
Modèles avec réactions équilibrées

Le principe général de ce type de modèle est bien décrit par Huang et Ramaswamy (2009) dont nous utilisons le modèle pour illustrer nos propos. On considère une réaction de gazéifica-

tion globale pour laquelle on fait une hypothèse sur la nature des produits en sortie de réacteur. Par exemple Huang et Ramaswamy (2009) considèrent la réaction globale de gazéification donnée par l'équation 1.22.



6 inconnues apparaissent dans cette équation : n_1, n_2, n_3, n_4, n_5 et n_6 . En faisant un bilan sur les éléments C, H et O on obtient 3 équations ; il manque donc 3 équations pour résoudre le système. On suppose alors que 3 réactions équilibrées sont à l'équilibre thermodynamique. Huang et Ramaswamy (2009) considèrent les réactions de reformage du méthane (Équation 1.23), de gaz à l'eau (Équation 1.8, p.14) et de gazéification du char par l'eau (Équation 1.10, p.17).



Les expressions des constantes de réaction à l'équilibre K_1 (Équation 1.24) , K_2 (Équation 1.25) et K_3 (Équation 1.26) peuvent être écrites pour obtenir les trois équations supplémentaires.

$$K_1 = \frac{n_2n_1^3P_t^2}{n_3n_5} \quad (1.24)$$

$$K_2 = \frac{n_4n_1}{n_2n_5} \quad (1.25)$$

$$K_3 = \frac{n_2n_1P_t}{n_5} \quad (1.26)$$

P_t est la pression totale dans le réacteur. L'expression de K_i à l'équilibre peut être écrite avec la relation 1.27, qui introduit une nouvelle inconnue : la température.

$$\frac{d \ln K}{dT} = \frac{\Delta H_T^0}{RT^2} \quad (1.27)$$

Un bilan d'énergie sur le réacteur permet d'obtenir une 7^{ème} équation. Il suffit alors de résoudre ce système de sept équations à sept inconnues pour obtenir la température du réacteur et la composition du gaz en sortie.

Ce principe peut être décliné de différentes manières. Ainsi Kobayashi *et al.* (2009) considèrent le CO_2 , le CO , le H_2 et le H_2O comme produits et utilisent l'équilibre de la réaction de gaz à l'eau pour résoudre leur système. Les pertes thermiques du RFE sont prises en compte dans le bilan d'énergie. Bhattacharya *et al.* (2012) considèrent le méthane en plus dans les produits et utilisent la réaction de gaz à l'eau et la réaction d'hydrogénation du carbone solide (Équation 1.28). Les pertes thermiques sont aussi prises en compte dans le bilan d'énergie.



Silva et Rouboa (2013) ont une approche un peu plus complexe mais basée sur le même principe. Ils considèrent que la gazéification a lieu en deux étapes : une étape d'équilibre hétérogène et une seconde d'équilibre homogène. Lors de l'étape d'équilibre hétérogène le char est

encore présent avec les autres produits considérés, que sont le CO_2 , le CO , le H_2 , le H_2O et le CH_4 . Les réactions considérées sont la réaction d'hydrogénation du char (Équation 1.28) et les réactions de gazéification du char (Équations 1.10 et 1.11). Si tout le char est consommé c'est l'étape d'équilibre homogène qui prend le relai. Les espèces considérées dans la réaction globale sont les mêmes hormis le char. Les réactions équilibrées sont la réaction de gaz à l'eau et la réaction de méthanation du CO (Équation 1.29).



On peut donc imaginer différentes configurations pour réaliser ce type de calcul.

Les auteurs ne comparent pas tous leurs résultats de modélisation avec des résultats expérimentaux (Bhattacharya *et al.* 2012, Silva et Rouboa 2013). Cependant, ceux qui l'ont fait obtiennent des résultats généralement cohérents avec l'expérience mais assez peu précis. Ainsi, les deux modèles de Huang et Ramaswamy (2009) surestiment généralement les rendements en H_2 et CO d'environ 20%, et sous-estiment les rendements en CO_2 dans une moindre mesure. On peut noter que les auteurs ont aussi modifié la constante d'équilibre des réactions en utilisant une pseudo-température afin d'améliorer les résultats de simulation. Le modèle de Kobayashi *et al.* (2009) permet de représenter les bonnes tendances des rendements mais n'est pas très précis. Ainsi la température est sous-estimée pour des ratios O/C inférieurs à 1,5 alors que le rendement en H_2 est surestimé. Enfin le modèle proposé ne permet de modéliser que les évolutions de la température, du CO , du CO_2 et du H_2 . C'est donc un type de modélisation simple et rapide à mettre en place, qui permet d'estimer convenablement les rendements en gaz considérés mais offre une capacité prédictive limitée. Un des désavantages majeurs est que ces modèles ne permettent de prendre en compte qu'un nombre limité de produits car cela nécessite de considérer d'autres réactions équilibrées impliquant chacune des espèces. La production de suies ne peut pas non plus être prédite.

Minimisation de l'énergie de Gibbs du système réactif

Pour calculer l'équilibre thermodynamique on peut aussi rechercher l'énergie libre de Gibbs minimale du système. On sait que tout système chimique évolue dans le sens d'une diminution de l'énergie de Gibbs et qu'il atteint l'équilibre lorsqu'il atteint son minimum. C'est la méthode qu'ont utilisé Weiland *et al.* (2015) pour modéliser simplement le RFE de l'ETC. À partir du bilan d'énergie du RFE et de la composition de l'ensemble des réactifs en entrée, la température pour laquelle le bilan d'énergie est équilibré a été calculé. Ainsi pour chaque λ il est possible de calculer la température et la composition du gaz en sortie du RFE. Les avantages et les inconvénients de ce type de modélisation sont les mêmes que ceux de l'autre méthode de calcul thermodynamique, sauf qu'il n'est pas nécessaire de fixer par avance les produits de la réaction. Adeyemi et Janajreh (2015) ont aussi utilisé la minimisation de l'énergie de Gibbs pour calculer la composition du gaz de pyrolyse. Dans ce modèle chaque étape de séchage, pyrolyse, combustion est vue de manière séparée. Avant le réacteur de combustion la composition du gaz de pyrolyse est calculée par minimisation de l'énergie de Gibbs.

1.4.2 Modèles utilisant un schéma cinétique détaillé

D'autres modèles s'appuient sur l'utilisation de schémas cinétiques détaillés pour les réactions en phase gaz. Ces schémas prennent en compte plusieurs dizaines de réactifs et plusieurs centaines de réactions. Ils sont développés et validés dans différentes conditions opératoires (température, pression, réactifs). Leur utilisation est intéressante pour connaître les réactions principales mises en jeu et ainsi mieux comprendre les mécanismes de production ou de destruction de certains produits. Les modèles de four à chute recensés qui utilisent des cinétiques détaillées sont présentés dans le tableau 1.10.

Références	Modèle cinétique	Conditions opératoires	Validation
(Ueki <i>et al.</i> 2010)	GRI-Mech ver3.0	T = 1000 - 1500 °C P = 1 atm Ajout de CO ₂ et H ₂ O	essais en four à chute
(Qin 2012)	Mécanisme venant de CHEMKIN III	T = 1200 - 1400 °C P = 1 atm Ajout de H ₂ O et O ₂	essais en four à chute
(Septien 2011)	(Skjøth-Rasmussen <i>et al.</i> 2004)	T = 1000 - 1400 °C P = 1 atm Pyrolyse et ajout de H ₂ O	essais en four à chute

Tableau 1.10 – Modèles de four à chute utilisant des schémas réactionnels détaillés

Dans ces modèles la dévolatilisation des particules est prise en compte avec une réaction globale dont les coefficients sont obtenus empiriquement. On notera que Qin (2012) ne prend pas en compte la production du char car elle modélise principalement des essais réalisés à 1400 °C. Elle fait l'hypothèse que le solide produit lors de la pyrolyse est uniquement constitué de suies et qu'elles sont gazéifiées dans le réacteur. Ueki *et al.* (2010) eux, ne prennent pas en compte les réactions de formation des suies. Le modèle de Septien (2011) sera décrit plus en détail dans la suite de ce manuscrit ; on notera seulement que la production de char est prise en compte dans la réaction de dévolatilisation et que la formation des suies est modélisée. La modélisation de l'écoulement et des transferts de chaleur est relativement simple et fait souvent appel à des corrélations disponibles dans la littérature. Aucun gradient de température ou de concentration n'est considéré au sein des particules. Ces modèles donnent des résultats satisfaisants même si la prédiction de la production de goudrons et de suies n'est pas encore optimale. Ueki *et al.* (2010) ont utilisé leur modèle pour mieux comprendre les chemins réactionnels dans un RFE en présence de CO₂ et de H₂O.

La principale caractéristique de ces modèles est de permettre une description précise des réactions en phase gaz au détriment d'une modélisation fine de l'hydrodynamique dans le réacteur. Comme on l'a vu, la réaction de pyrolyse est modélisée de manière très simple par une réaction globale. Cela présente le désavantage de devoir recalculer empiriquement la réaction de pyrolyse pour chaque nouvelle biomasse utilisée. Par contre le fait de conserver une seule réaction de pyrolyse quelles que soient les conditions opératoires semble suffisant pour obtenir de bons résultats. Cela est sûrement dû au fait que ce sont les réactions en phase gaz qui sont les

principales responsables des variations de rendements des produits en fonction des conditions opératoires.

Il existe plusieurs équipes de cinéticiens qui travaillent sur l'élaboration de schémas réactionnels dans des conditions proches de celles d'un RFE. L'équipe du CRECK de Politecnico di Milano a développé de nombreux schémas réactionnels validés dans des conditions de pyrolyse ou d'oxydation (<http://creckmodeling.chem.polimi.it/>). Certains de ces schémas sont directement liés à la pyrolyse et à l'oxydation des produits de pyrolyse de la biomasse (Ranzi *et al.* 2014) et d'autres ont été validés pour la pyrolyse et l'oxydation d'espèces pouvant être produites lors de la pyrolyse de biomasse (Ranzi *et al.* 2005, Saggese *et al.* 2013), avec la prise en compte de la production de suies (Saggese *et al.* 2014). L'équipe du laboratoire Icare du CNRS à Orléans a aussi développé de nombreux modèles concernant la pyrolyse et l'oxydation de goudrons (Dagaut *et al.* 2002, Dagaut et Togbé 2010, Diévert et Dagaut 2011). On peut noter que Saffaripour *et al.* (2014) ont développé un modèle de formation des suies lors de la combustion de trois combustibles (jet A-1, kérosène et n-decane) à partir d'un mécanisme élaboré pour l'étude de la combustion d'un kérosène de synthèse (Dagaut *et al.* 2014). Une équipe japonaise de l'université de Kyushu a aussi travaillé sur des schémas réactionnels pour modéliser les réactions dans des atmosphères proches de celles de RFE (Norinaga *et al.* 2009; 2011; 2013, Sakurai *et al.* 2013). On peut aussi mentionner les travaux de Skjøth-Rasmussen *et al.* (2004) concernant l'étude de la formation d'hydrocarbures polyaromatiques lors de la combustion de méthane (utilisé par Septien (2011)) ainsi que le schéma cinétique GRI-Mech qui a été développé pour modéliser la combustion du gaz naturel et a été utilisé par Ueki *et al.* (2010).

1.4.3 Modèles CFD appliqués au RFE

Les modèles CFD (Computational Fluid Dynamics) constituent une grande famille de modèles, majoritairement 2D et parfois 3D, qui permettent de modéliser de manière détaillée l'hydrodynamique dans le réacteur. Ce type de modèle est encore peu développé pour les RFE alimentés par de la biomasse, mais de nombreux travaux ont été réalisés sur la modélisation de RFE au charbon depuis le début des années 2000 (Slezak *et al.* 2010). La plupart des modèles CFD de RFE au charbon utilisent une approche eulérienne pour calculer le mouvement du gaz et lagrangienne pour modéliser le mouvement des particules (Vascellari *et al.* 2013). La turbulence est presque toujours prise en compte. Ainsi, Abani et Ghoniem (2013) ont montré qu'une simulation des grandes échelles LES (Large Eddy Simulation) était effectivement plus performante qu'une modélisation RANS (Reynolds Averaged Navier-Stokes Simulation). La pyrolyse est systématiquement modélisée par une réaction globale prenant en compte les principaux gaz. Les réactions hétérogènes avec le char de charbon sont généralement modélisées par 3 réactions - les réactions de gazéification à la vapeur et au dioxyde de carbone et les réactions de combustion. Parfois la réaction d'hydrogénation du char en méthane est aussi considérée (Ma et Zitney 2012). Les réactions en phase gaz sont généralement modélisées par 5 ou 6 réactions globales comme la réaction de gaz à l'eau et des réactions de combustion totale ou partielle. Ces schémas simplifiés prennent au minimum en compte H_2 , H_2O , CO_2 , CO et CH_4 . Slezak *et al.* (2010) prennent aussi en compte la formation de H_2S alors que Ma et Zitney (2012) prennent en compte le benzène. Les paramètres cinétiques de ces réactions sont généralement tirés de la littérature, mais sont aussi parfois calculés pour correspondre au mieux aux

résultats expérimentaux. Watanabe *et al.* (2015) ont utilisé le mécanisme détaillé GRI-Mech 3.0 pour calculer les paramètres cinétiques du schéma réactionnel global préalablement défini. Ces schémas réactionnels très simples ne permettent pas de modéliser la production de suies. La performance générale de ces modèles est tout de même généralement bonne. Ainsi Abani et Ghoniem (2013), Vascellari *et al.* (2013), Watanabe *et al.* (2015) obtiennent tous des résultats satisfaisants pour la prédiction des rendements en H_2 , CO , CO_2 , H_2O et CH_4 le long du réacteur. Ces modèles sont aussi beaucoup utilisés pour réaliser des calculs prospectifs qui peuvent permettre de faire des choix techniques sans nécessairement développer tout un banc d'essai expérimental. Par exemple Chen *et al.* (2012) et Chen *et al.* (2000) ont utilisé leur modèles pour étudier différentes configurations de brûleur, et Slezak *et al.* (2010) l'ont utilisé pour modéliser et comparer différentes configurations géométriques du RFE.

Comme nous l'avons mentionné il existe peu de travaux de modélisation CFD sur les RFE alimentés par de la biomasse, sûrement du fait d'un manque de données expérimentales et d'un intérêt plus récent pour la biomasse. On peut mentionner les travaux de Sun *et al.* (2010) et Ku *et al.* (2014) qui ont modélisé des essais de pyrolyse et de gazéification réalisés en four à chute. Le modèle de Sun *et al.* (2010) consiste essentiellement à vérifier les cinétiques de pyrolyse obtenues expérimentalement puisqu'aucune réaction en phase gaz n'est prise en compte et que les coefficients empiriques de la réaction de pyrolyse sont modifiés pour chaque condition opératoire à partir des résultats expérimentaux. Les résultats sont donc bons mais cela est dû à l'adaptation des coefficients de la réaction de pyrolyse. Ku *et al.* (2014) ont modélisé le four à chute utilisé par Qin (2012). Les gaz produits jusqu'au méthane sont prédits avec cinq réactions en phase gaz et trois réactions hétérogènes. La turbulence n'est pas modélisée en tant que telle et est prise en compte dans les paramètres cinétiques des réactions en phase gaz. Les performances du modèle obtenu sont bonnes.

Ce type de modélisation est intéressant et performant car il permet une investigation poussée de l'influence de certains choix techniques comme le design du réacteur ou du brûleur, ce que ne permettent pas les autres types de modélisation décrits précédemment. Par contre les réactions en phase gaz sont très simplifiées pour des raisons de temps de calcul et de convergence. Cela implique que les goudrons et les suies ne sont par exemple pas pris en compte. Comme le montre le travail de Watanabe *et al.* (2015) les différents types de modélisation peuvent être complémentaires. Ainsi une fois les schémas cinétiques complexes validés dans des conditions opératoires pertinentes ils peuvent être réduits à des modèles cinétiques très simples adaptés aux calculs CFD.

1.5 Présentation de la méthodologie de la thèse

L'objectif de cette thèse est de développer un modèle descriptif permettant de simuler la gazéification de biomasse en RFE, et ainsi de mieux comprendre la phénoménologie dans ces réacteurs. Pour remplir cet objectif nous avons mis en place et suivi la méthodologie suivante :

1. Comme nous l'avons vu il n'existe pas actuellement de RFE industriel alimenté par de la biomasse. Dans un premier temps, nous avons donc réalisé un modèle simple de RFE en considérant que l'équilibre thermodynamique était atteint en sortie du réacteur. Comme nous l'avons montré au paragraphe 1.4.1, ce type de modèle permet - dans le cas des RFE - de prédire de manière satisfaisante les principaux produits de gazéification. Ce modèle

- nous a permis de déterminer des gammes de fonctionnement probables d'un RFE alimenté par de la biomasse en termes de quantités de différents gaz réactifs alimentés, afin de garantir l'autothermicité tout en garantissant un bon rendement sur gaz froid. Ces premiers calculs nous ont aussi permis de commencer à étudier l'influence du remplacement du N_2 par le CO_2 en tant que gaz porteur et l'ajout de vapeur d'eau ;
2. Dans un deuxième temps, nous avons réalisé une étude expérimentale en four à chute pour étudier la gazéification de la biomasse. Les résultats de cette étude expérimentale sont le socle sur lequel le modèle a été développé en parallèle. Nous avons amélioré le modèle GASPAR précédemment développé par Septien (2011). Ce modèle 1D s'appuie sur un schéma cinétique détaillé, afin de comprendre finement la phénoménologie de la gazéification de la biomasse. Nous avons étudié l'influence de la température qui, comme nous l'avons vu, est un paramètre déterminant lors de la pyrolyse et de la gazéification de biomasse mais peu étudié au-delà de 1000 °C. Nous avons donc choisi de travailler sur une gamme de températures allant de 800 à 1400 °C. Nous avons aussi étudié l'influence de l'ajout de H_2O , de CO_2 et de O_2 qui sont les trois réactifs oxydants qui interviennent dans les processus de conversion de la biomasse. Finalement, la taille de particule est le dernier paramètre que nous avons fait varier, car c'est un paramètre procédé critique pour la viabilité du procédé. Comme nous l'avons vu dans la littérature, la taille de particules a une influence primordiale sur leur pyrolyse en four à chute, première étape de leur conversion. Nous avons choisi d'étudier des tailles de particules supérieures au millimètre, car nous souhaitions aller au-delà des conditions étudiées par Septien (2011) qui a montré qu'à une température supérieure à 1200 °C, il n'y avait pas de différence entre la pyrolyse de particule de 315 et de 800 μm ;
 3. Après avoir validé le modèle GASPAR dans les conditions opératoires étudiées avec le four à chute, nous avons eu l'opportunité de réaliser des essais dans le RFE pilote de SP-ETC décrit au paragraphe 1.3.2. Nous avons étudié l'influence du facteur d'excès d'oxygène, de la taille de particule et de la pression. Ce dernier paramètre ne pouvait en effet pas être étudié en four à chute et a été peu étudié dans la littérature. Puis nous avons adapté le modèle GASPAR pour simuler les essais ainsi réalisés.

Chapitre 2

Modélisation d'un RFE industriel alimenté par de la biomasse

Nous avons comme objectif pour notre étude expérimentale de réaliser des essais dans des conditions représentatives d'un RFE fonctionnant avec de la biomasse. Comme nous l'avons vu ce type de réacteur n'existe pas actuellement à l'échelle industrielle. La première étape de cette thèse consiste donc à déterminer des gammes de conditions opératoires représentatives d'un RFE industriel alimenté par de la biomasse, autothermique et ayant un bon rendement sur gaz froid. C'est l'objet de ce chapitre, dont la première partie présente les hypothèses du modèle mis en œuvre dans cet objectif. Dans la deuxième partie les résultats obtenus pour différentes configurations de réacteurs sont présentés, puis une synthèse des résultats est proposée dans la troisième partie.

2.1 Caractéristiques du RFE et modèle utilisé

2.1.1 Description du RFE

Le type de réacteur modélisé est un RFE autothermique alimenté par du bois. Un débit d'oxygène pur est injecté avec le bois afin de fournir l'énergie nécessaire à la montée et au maintien en température du RFE. Les caractéristiques de ce RFE sont tirées de la littérature et sont présentées dans le tableau 2.1.

La température d'entrée des produits dans le RFE est de 25 °C. Il n'y a donc pas d'étape de préchauffage des gaz ou de la biomasse comme dans les RFE pilotes présentés dans la section 1.3. La température de sortie de 1500 °C est représentative de la température de fonctionnement des RFE existants pour la gazéification du charbon. De plus, nous avons vu dans la littérature qu'augmenter la température permet de produire plus de CO et de H₂. La pression de fonctionnement est fixée à 40 bara pour deux raisons principales. Premièrement, un réacteur sous pression est plus compact. Deuxièmement, dans la perspective de l'utilisation du gaz de synthèse produit pour synthétiser du biocarburant, on cherche à ce que la pression des gaz en sortie soit supérieure à la pression du réacteur de synthèse qui est classiquement de 15 à 30 bar pour la synthèse Fischer-Tropsch (Huyghe *et al.* 2010). Cela permet d'économiser les coûts de compression du gaz de synthèse. Le débit de biomasse injecté de 20 t.h⁻¹ est défini de manière arbitraire. Il est plus faible que celui des installations industrielles au charbon dont le débit est plus proche de 80 t.h⁻¹ (Marion *et al.* 2009). Le gaz porteur utilisé est le N₂ car il est

Type de réacteur	RFE autothermique
Température des réactifs en entrée	25 °C
Température des produits en sortie	1500 °C
Pression	40 bara
Débit de biomasse	20 t.h ⁻¹
Puissance injectée	91 MW _{th}
Gaz porteur	N ₂
Temps de passage moyen du gaz	~ 4 s
Taux de présence de la biomasse dans l'injection pneumatique	20 % vol
Longueur	3,1 m
Diamètre	1,5 m
Pertes thermiques surfaciques	100 kW.m ⁻² int.

Tableau 2.1 – Caractéristiques du RFE

actuellement utilisé pour la majorité des RFE au charbon. Le temps de passage du gaz est fixé à 4 s dans le cas de référence décrit ici, mais il varie entre 3 et 4,7 secondes dans les différentes variantes étudiées ci-après. Ces temps de passage sont représentatifs de ceux des RFE pilote existants. Le taux de présence volumique de la biomasse dans l'injection pneumatique est issu d'un rapport d'ECN (Van der Drift *et al.* 2004). La longueur et le diamètre du réacteur ont été calculés à partir du débit de gaz en sortie dans le cas de référence qui est de 1,38 Nm³.s⁻¹ et en gardant un rapport Longueur/Diamètre de 2 qui est représentatif des RFE (Basu 2010). Les pertes surfaciques ont été fixées de manière arbitraire et la puissance perdue représente 1,6 % de la puissance injectée.

La biomasse considérée pour le modèle est le hêtre. Ses propriétés sont données dans le tableau 2.2.

Composition massique (g/g de biomasse sèche)			
C	H	O	cendres
49,1 %	5,6 %	44,3 %	1,0 %
Autres propriétés de la biomasse			
Humidité (g/g base humide)		Masse volumique (kg.m ⁻³)	
9,5 %		650	

Tableau 2.2 – Propriétés de la biomasse considérées dans le modèle

On suppose que la biomasse ne contient pas d'azote ni de soufre. Le PCS est calculé à partir de la corrélation de Channiwala et Parikh (2002) donnée par l'équation 2.1.

$$PCS = 349,1C + 1178,3H + 100,5S - 103,4O - 15,1N - 21,1ASH \quad (2.1)$$

Le PCS est calculé en kJ.kg^{-1} et C, H, S, O, N et ASH sont respectivement les pourcentages massiques en carbone, hydrogène, soufre, oxygène, azote et cendres sur base sèche. Le PCS et le PCI de la biomasse sont respectivement $19,19 \text{ MJ.kg}^{-1}$ et $17,95 \text{ MJ.kg}^{-1}$. On en déduit l'enthalpie de formation de la biomasse à 0°C qui est de $-108,2 \text{ J.g}^{-1}$.

2.1.2 Description du modèle

Le RFE modélisé est schématisé dans la figure 2.1.

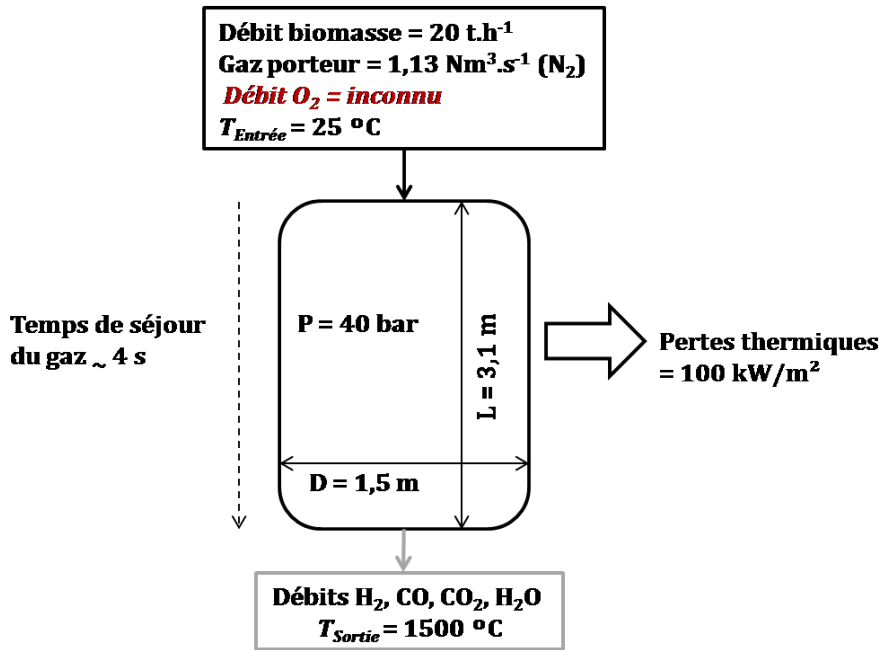


FIGURE 2.1 – Modèle du RFE avec les principales variables d'entrée et de sortie

Le premier principe de la thermodynamique en régime permanent appliqué à ce RFE est donné par l'équation 2.2.

$$\frac{dU}{dt} = 0 = \underbrace{\dot{Q}}_{=-P_{\text{pertes}}} + \underbrace{\dot{W}}_{=0} + \underbrace{\sum_i \dot{n}_i h_i}_{\text{Flux enthalpiques}} \quad (2.2)$$

$$\text{Avec } h_i = \Delta H_f^0(i) + \int_{T_0}^{T_i} C_{p,i} dT \quad (2.3)$$

Avec P_{pertes} le flux d'énergie perdue aux parois en W, et \dot{n}_i le débit molaire de i en mol.s^{-1} . Ce débit est positif pour les flux entrants et négatif pour les flux sortants. T_i est la température de i en entrée ou en sortie du RFE, $\Delta H_f^0(i)$ est l'enthalpie molaire de formation de i en J.mol^{-1} et

Cp_i est la capacité calorifique molaire de i en $\text{J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$. Les données thermodynamiques utilisées sont issues de la base de données du NIST (<http://webbook.nist.gov/chemistry/>) à part pour l'eau où les données viennent de Perry et Green (2008).

Les inconnues de ce bilan sont le débit d'oxygène en entrée et les débits de produits en sortie. Ces derniers sont calculés en faisant l'hypothèse que l'équilibre thermodynamique est atteint en sortie de RFE et en bouclant le bilan à 0. La composition des produits à l'équilibre thermodynamique à $1500\text{ }^{\circ}\text{C}$ est calculé par minimisation de l'énergie de Gibbs (voir section 1.4.1). La seule inconnue qu'il reste à déterminer est la quantité de O_2 nécessaire pour maintenir le réacteur à la température imposée. On utilise la méthode itérative présentée dans la figure 2.2 pour calculer cette quantité.

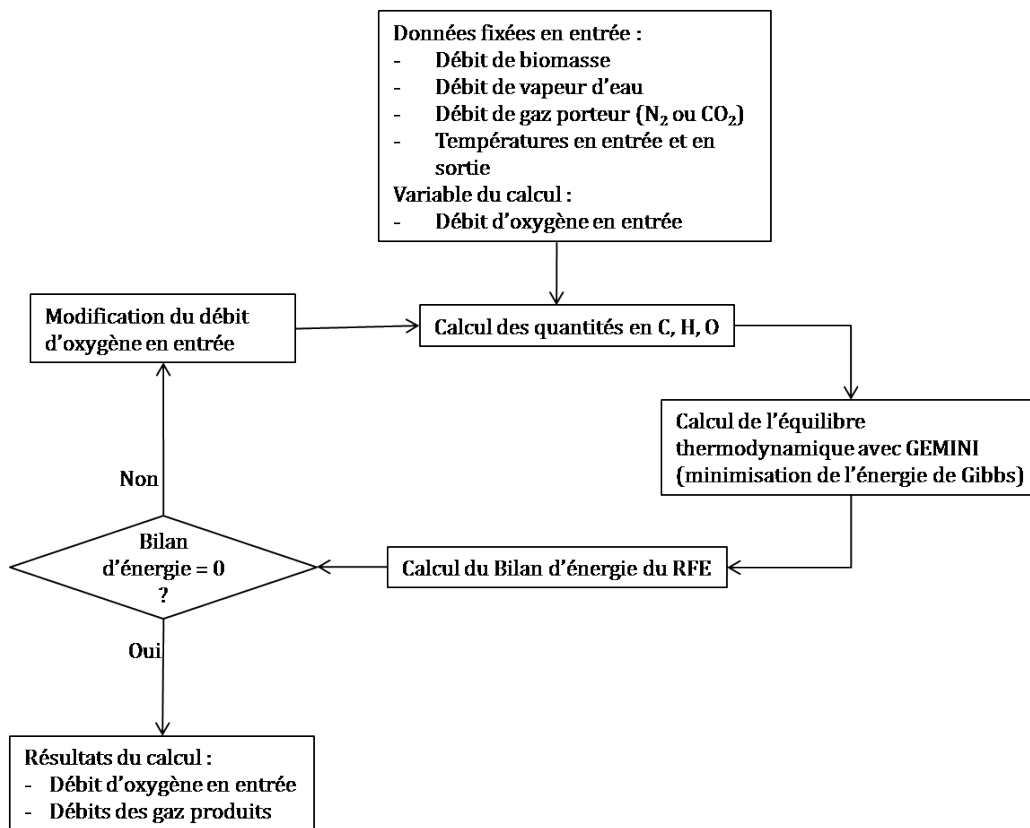


FIGURE 2.2 – Principe de la méthode itérative pour la modélisation du RFE

En plus du cas de référence, cinq autres configurations ont été modélisées : une première configuration dans laquelle on étudie l'influence du remplacement du N_2 par du CO_2 comme gaz porteur, et quatre configurations pour lesquelles on étudie l'influence de l'ajout de vapeur d'eau en entrée du RFE avec soit le N_2 soit le CO_2 comme gaz porteur. Le tableau 2.3 présente ces différentes configurations.

Le cas de référence est le cas 1. Les résultats de ces calculs sont présentés dans la section suivante.

		Gaz porteur	
		N ₂	CO ₂
H ₂ O ajouté (g.g ⁻¹ db)	0	Cas 1	Cas 2
	0,27	Cas 3	Cas 4
	0,64	Cas 5	Cas 6

Tableau 2.3 – Différentes configurations de RFE simulées

2.2 Résultats de modélisation du RFE

Les résultats du cas de référence (cas 1) sont tout d'abord présentés. Ensuite, les résultats du cas dans lequel le CO₂ est utilisé en tant que gaz porteur (cas 2) sont discutés. Enfin, l'influence de l'ajout de vapeur d'eau est étudiée (cas 1, 2, 3, 4, 5 et 6).

Afin d'évaluer les performances du RFE pour les différents cas étudiés, on définit le taux de conversion du carbone issu de la biomasse en CO, $\text{Conversion}_{C \rightarrow CO}$, et le taux de conversion de l'hydrogène issu de la biomasse en H₂, $\text{Conversion}_{H \rightarrow H_2}$, par les équations 2.4 et 2.5.

$$\text{Conversion}_{C \rightarrow CO} = \frac{\dot{n}_{CO}^s - \dot{n}_{CO_2}^e}{\dot{n}_{C_{biomasse}}^e} \quad (2.4)$$

$$\text{Conversion}_{H \rightarrow H_2} = \frac{2\dot{n}_{H_2}^s - 2\dot{n}_{H_2O}^e}{\dot{n}_{H_{biomasse}}^e} \quad (2.5)$$

Avec \dot{n}_i , le débit molaire de i en entrée (exposant e) ou en sortie (exposant s) du RFE. Ces taux de conversion permettent de quantifier la quantité de CO et de H₂ produits provenant directement de la biomasse.

2.2.1 Résultats dans le cas de référence

Les résultats obtenus pour le cas de référence sont présentés dans le tableau 2.4.

Les espèces principales présentes en sortie dans ces conditions sont le H₂, le CO, le CO₂ et le H₂O. Pour apporter l'énergie nécessaire au RFE, il faut injecter 43 % de l'oxygène qui serait nécessaire pour brûler la totalité de la biomasse. On voit que les 3/4 du carbone sont convertis en CO mais que seulement la moitié de l'hydrogène de la biomasse est convertie en H₂. Le ratio H₂/CO de 0,51 est trop faible pour une application biocarburant puisqu'il doit être d'environ 2 pour une synthèse Fischer-Tropsch. Une étape de mise aux spécifications du gaz sera nécessaire en aval du RFE. Le rendement sur gaz froid est du même ordre de grandeur que pour un RFE au charbon (Marion *et al.* 2009). Ces premiers résultats nous donnent une idée des conditions de fonctionnement d'un RFE industriel alimenté par de la biomasse, ainsi que de ses performances maximales.

2.2.2 Influence du CO₂ utilisé en tant que gaz porteur

Comme nous l'avons vu dans l'introduction, l'utilisation de CO₂ plutôt que de N₂ comme gaz porteur est une piste qui peut s'avérer intéressante pour la production d'un gaz de synthèse de qualité. La comparaison entre les cas 2 et 1 permet d'étudier ce choix. Les conditions de

Entrée du RFE	
Débit N_2	$1,13 \text{ Nm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$
Facteur d'excès d'oxygène λ	0,43
Sortie du RFE	
Débit H_2	$1,80 \text{ Nm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$
Débit CO	$3,56 \text{ Nm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$
Débit CO_2	$1,09 \text{ Nm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$
Débit H_2O	$2,04 \text{ Nm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$
Conversion $_{C \rightarrow CO}$	76,6 %
Conversion $_{H \rightarrow H_2}$	46,9 %
H_2/CO	0,51 mol/mol
η_{gf}	71,4 %

Tableau 2.4 – Résultats de la modélisation du RFE dans le cas de référence (cas 1)

calcul pour ces deux cas sont strictement identiques à l'exception du remplacement de l'azote injecté par le CO_2 pour le cas 2 (le même taux volumique de 20 % est utilisé). Les résultats de ce calcul sont donnés dans le tableau 2.5.

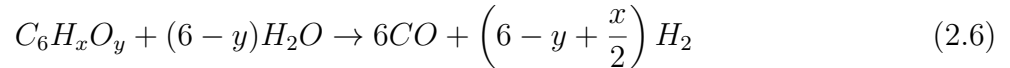
Entrée du RFE	
Débit CO_2	$1,13 \text{ Nm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$
Ratio CO_2 /biomasse	$0,44 \text{ g} \cdot \text{g}^{-1} \text{ db}$
Facteur d'excès d'oxygène λ	0,45
Sortie du RFE	
Débit H_2	$1,33 \text{ Nm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$
Débit CO	$3,83 \text{ Nm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$
Débit CO_2	$1,95 \text{ Nm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$
Débit H_2O	$2,51 \text{ Nm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$
Conversion $_{C \rightarrow CO}$	82,4 %
Conversion $_{H \rightarrow H_2}$	34,9 %
H_2/CO	0,35 mol/mol
η_{gf}	69,6 %

Tableau 2.5 – Résultats de la modélisation du RFE avec gaz porteur CO_2 (cas 2)

On constate que le fait de modifier le gaz porteur n'a que très peu d'influence sur la quantité de O_2 à injecter qui est légèrement augmentée ($\lambda = 0,45$). On constate aussi que l'ajout de CO_2 en entrée modifie la composition du gaz produit dans le sens d'une production de CO et de vapeur d'eau et d'une diminution de production de H_2 . Cela diminue donc le ratio H_2/CO et la conversion de l'hydrogène de la biomasse en H_2 , alors que la conversion du carbone en CO augmente sensiblement.

2.2.3 Influence de l'ajout de vapeur d'eau en entrée de réacteur

Comme dans le cas de la gazéification du charbon en RFE, l'ajout de vapeur d'eau peut améliorer la conversion du carbone de la biomasse en gaz. La température d'entrée de la vapeur d'eau est de 300 °C. D'après Marion *et al.* (2009) la quantité de vapeur d'eau ajoutée dans les RFE au charbon varie selon les procédés de 0,2 à 0,4 g.g⁻¹ de charbon. Ici, nous avons choisi de considérer deux rapports massiques de 0,27 et 0,64 g.g⁻¹ db de vapeur d'eau, ce qui correspond à des débits de vapeur d'eau de 1,7 et 4,0 Nm³.s⁻¹. La quantité d'eau maximale considérée correspond à 2,6 fois la quantité nécessaire pour convertir la totalité de la biomasse selon la réaction 2.6.



On est donc en excès stœchiométrique de vapeur d'eau. Les résultats des calculs sont présentés sur les figures 2.3 a) et b). Les résultats des 2 premiers calculs précédemment détaillés y sont aussi reportés.

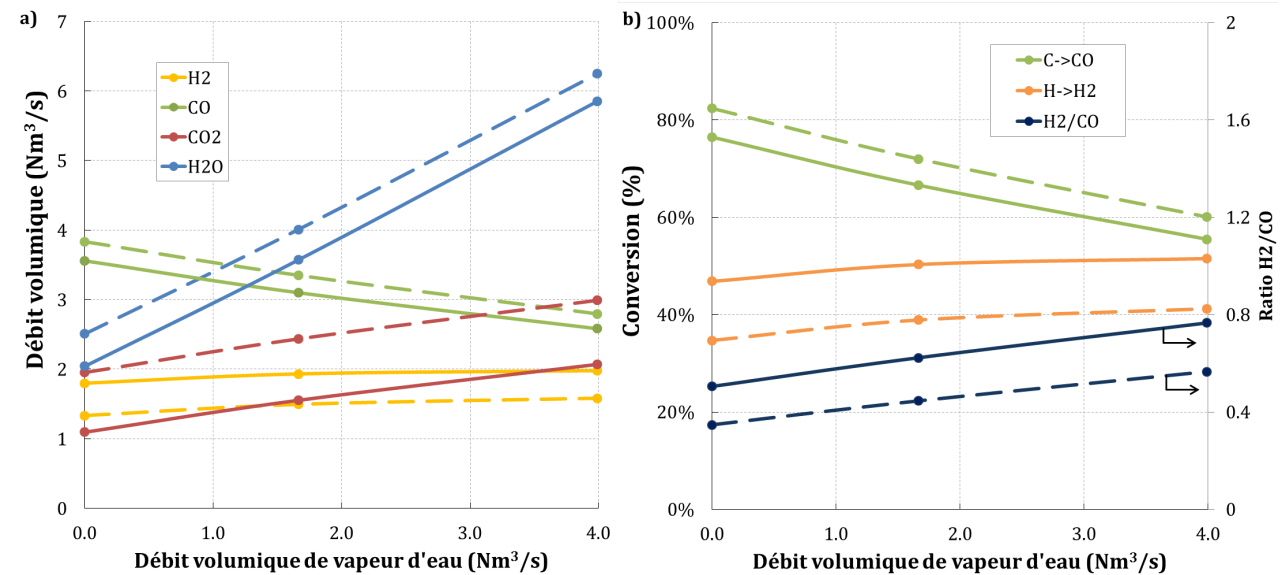


FIGURE 2.3 – a) Débits de produits et b) taux de conversion et ratio H₂/CO en sortie du RFE en fonction du débit de vapeur d'eau injecté, avec de l'azote (lignes pleines) ou du CO₂ (lignes pointillées) comme gaz porteur

L'ajout de vapeur d'eau entraîne une augmentation de la quantité d'H₂ et de CO₂ produits et une diminution de celle de CO. La proportion de carbone de la biomasse convertie en CO diminue quand on ajoute de la vapeur d'eau et atteint un minimum de 55,5 % avec l'azote comme gaz porteur. À l'opposé, la proportion d'hydrogène de la biomasse convertie en H₂ augmente et atteint un maximum de 51,5 % avec un gaz porteur azote. Le ratio H₂/CO augmente donc avec l'ajout de vapeur d'eau pour atteindre 0,76 avec un gaz porteur azote et un débit de vapeur d'eau de 4 Nm³.s⁻¹. Ces évolutions suivent logiquement l'équilibre de la réaction de WGS.

L'excès d'oxygène nécessaire, λ , et le rendement sur gaz froid en fonction de la quantité de vapeur d'eau injectée sont présentés sur la figure 2.4.

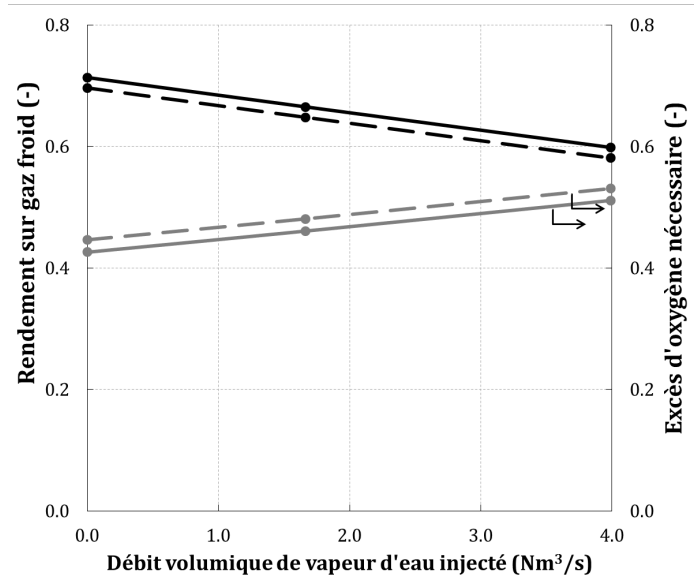


FIGURE 2.4 – Rendement sur gaz froid et excès d'oxygène nécessaire en entrée de RFE en fonction du débit de vapeur d'eau injectée, avec de l'azote (lignes pleines) ou du CO₂ (lignes pointillées) comme gaz porteur

L'ajout de vapeur d'eau entraîne l'augmentation de la quantité de O₂ nécessaire, ce qui diminue logiquement le rendement sur gaz froid du RFE. En effet, la vapeur d'eau injectée doit être chauffée, ce qui implique un besoin supplémentaire d'énergie, et donc un ajout de O₂. Les produits sont alors plus oxydés et le gaz de synthèse contient moins d'énergie ce qui diminue le rendement sur gaz froid.

2.3 Récapitulatif des résultats

L'ensemble de ces calculs préliminaires nous permet d'établir des gammes de fonctionnement typiques d'un RFE alimenté par de la biomasse. Ces gammes sont données dans le tableau 2.6 avec le rapport oxydant sur biomasse pour H₂O et CO₂ et λ pour O₂, et avec la fraction volumique d'oxydant en entrée du RFE.

Une valeur de rapport massique en gaz produit correspond à une plage de fraction volumique dans le gaz car la fraction volumique dépend des débits en O₂ et H₂O injectés qui varient selon les cas. Ces gammes de fonctionnement seront utilisées pour déterminer des conditions opératoires pertinentes pour l'étude expérimentale.

	Rapport massique oxydant sur biomasse (g.g ⁻¹ db)	Fraction dans le gaz en entrée du RFE (%vol)
Gaz porteur	0,28 (N ₂) 0,44 (CO ₂)	[15 - 35]
O ₂	[0,56 - 0,70] (soit $\lambda = [0,43 - 0,53]$)	[32 - 64]
Vapeur d'eau	[0 - 0,64]	[0 - 53]

Tableau 2.6 – Rapports massiques et fraction volumique en oxydant en entrée de RFE

Chapitre 3

Matériel et méthodes

Pour étudier la gazéification de la biomasse en RFE, une étude expérimentale a été menée, puis les résultats expérimentaux ont été utilisés pour développer et valider le modèle GASPARE. Le four à chute et les différents outils analytiques utilisés lors de cette étude sont présentés dans la première partie de ce chapitre. Dans la deuxième partie le choix de la biomasse et des conditions opératoires est présenté et discuté en s'appuyant sur les résultats de modélisation présentés dans le chapitre 2. Enfin, la troisième partie est constituée de la présentation du programme GASPARE utilisé pour simuler les essais expérimentaux ainsi que des modifications qui y ont été apportées durant ce travail de thèse.

3.1 Dispositifs expérimentaux

Dans cette section le fonctionnement et les caractéristiques du four à chute sont décrits, puis les dispositifs analytiques pour l'analyse des gaz et des goudrons sont présentés. Cette partie se termine avec la présentation, la discussion et la validation de la méthode des taux de cendres utilisée pour le calcul des rendements en char.

3.1.1 Description du Four à chute

Un schéma du four à chute de l'École des Mines d'Albi est donné sur la figure 3.1. Le four est composé d'un tube en alumine chauffé par des résistances électriques formant trois zones de chauffage indépendantes. Les dimensions du tube sont de 7,5 cm de diamètre interne et de 2,3 m de long pour une longueur totale de zone chauffée de 1,2 m. Il est isolé thermiquement et peut fonctionner jusqu'à une température de 1400 °C.

La biomasse est injectée à l'aide d'un doseur pondéral qui permet d'assurer un débit continu et constant dans le temps (de 0,5 à 1,3 g.min⁻¹). Ce doseur est constitué d'une trémie et d'un tapis roulant posés sur une balance de précision. La vitesse du tapis roulant est asservie au débit de consigne : c'est la variation de masse donnée par la balance qui commande la vitesse de rotation du moteur. Un couloir vibrant permet de lisser le débit de particules avant l'injection dans le réacteur. Un flux d'azote transporte alors la biomasse vers la canne d'injection. Celle-ci est refroidie à l'eau afin d'éviter que la biomasse ne commence à réagir avant l'entrée dans le réacteur. Un dôme de dispersion permet la dispersion homogène des particules de bois dans le réacteur. Le flux principal de gaz est injecté dans le préchauffeur électrique qui permet

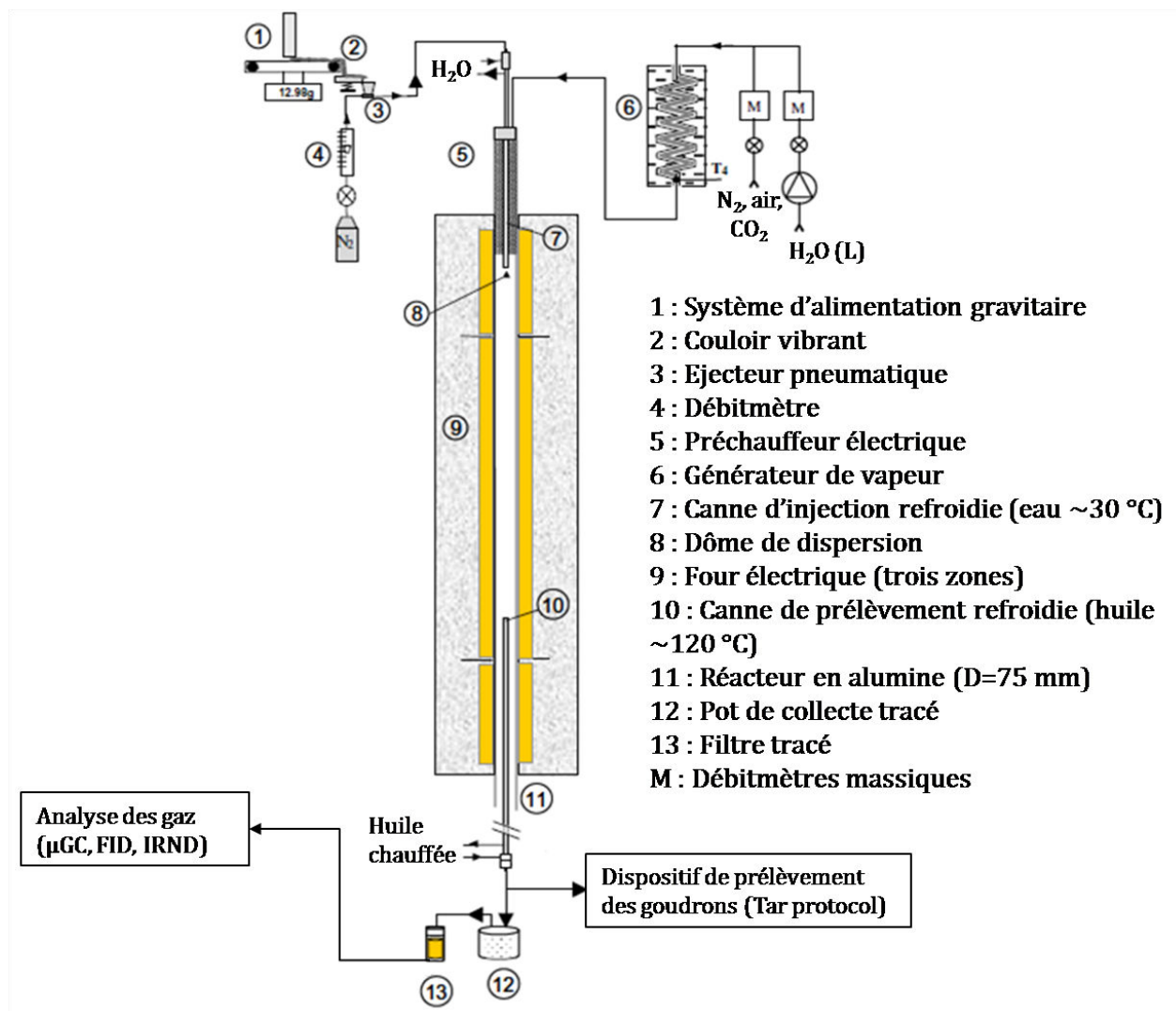


FIGURE 3.1 – Schéma du four à chute de l'École des Mines d'Albi

d'assurer la température la plus homogène possible dans le réacteur en chauffant le gaz jusqu'à 900 °C. Il est possible d'injecter différents gaz d'atmosphère dans le réacteur : de l'azote, de l'air, du CO₂ ou de la vapeur surchauffée via un générateur de vapeur.

Les produits sont aspirés par une canne mobile de prélèvement refroidie par un bain d'huile (120 °C). Cela permet d'arrêter brutalement les réactions par une trempe rapide des gaz mais de conserver une température suffisamment élevée pour éviter la condensation des goudrons. Le char est récupéré dans le pot de collecte tracé alors que les suies sont majoritairement entraînées par le gaz et se déposent sur le filtre. Les gaz sont envoyés vers les analyseurs de gaz (micro-chromatographie gazeuse (µGC), Infra-Rouge Non-Dispersif (IRND), psychromètre). Si le gaz contient une pression partielle de vapeur d'eau supérieure à la pression de vapeur saturante à température ambiante, on utilise un condenseur qui refroidit le gaz à 0 °C afin d'éviter la condensation d'eau dans le circuit d'analyse des gaz. Il est aussi possible de prélever les goudrons produits via un dispositif de prélèvement (tar protocol).

Le four est ouvert sur l'extérieur et fonctionne donc à pression atmosphérique. Cette dernière caractéristique permet d'observer directement ce qui se passe dans le four mais implique certaines limitations. Pour des raisons de sécurité, la fraction de H_2 doit rester inférieure à 5 %vol, ce qui oblige à limiter les débits de biomasse et de vapeur d'eau et à travailler dans des conditions diluées.

3.1.2 Description des dispositifs analytiques connectés au four à chute

Analyse des gaz

Les gaz sont analysés par un μ GC excepté l'eau qui est mesurée par un psychomètre. Les colonnes du μ GC et les gaz analysés sont donnés dans le tableau 3.1.

Colonne chromatographique	Gaz vecteur	Gaz analysés
Molsieve 5A	Argon	H_2 , CO, CH_4 , O_2 , N_2
Poly-Pyridyl-Urea (PPU)	Helium	CO_2 , C_2H_2 , C_2H_4 , C_2H_6 , C_3H_8
Capillaire apolaire dimethyl-silicone (OV1)	Helium	C_6H_6

Tableau 3.1 – Caractéristiques des colonnes chromatographiques

Trois autres analyseurs permettent de suivre l'évolution de certains gaz en temps réel et de doubler la mesure du μ GC : un IRND (analyseur Infra-Rouge Non-Dispersif) pour le CO et le CO_2 , un catharomètre pour le H_2 et un analyseur paramagnétique pour le O_2 . Les incertitudes de mesure relatives associées à chaque gaz sont présentées dans le tableau 3.2. Elles sont estimées à partir de répétitions de mesures de gaz étalon.

Gaz	Erreur relative
H_2 , CO, CO_2 , CH_4	5 %
C_2H_2 , C_2H_4 , C_2H_6 , C_3H_8 , C_6H_6	10 %
H_2O	10 %

Tableau 3.2 – Incertitudes relatives sur les mesures de gaz par le μ GC et le psychromètre

La méthode de calcul des rendements en gaz à partir des compositions molaires utilise le gaz azote comme traceur. Le débit de chaque gaz est calculée d'après l'équation 3.1.

$$\dot{n}_i = x_i \dot{n}_{total} \quad (3.1)$$

Avec \dot{n}_i le flux molaire de i et x_i la fraction molaire de i dans le gaz en sortie. Connaissant le débit d'azote en entrée et sa fraction molaire dans le gaz en sortie, on calcule le débit de gaz total en sortie selon l'équation 3.2.

$$\dot{n}_{total} = \frac{\dot{n}_{N_2}}{x_{N_2}} = \frac{\dot{n}_{N_2}}{\left(1 - \sum_{i \neq N_2} x_i\right)} \quad (3.2)$$

Le calcul des rendements et des erreurs est détaillé en Annexe B.

Prélèvement et analyse des goudrons (Tar protocol)

Le schéma du système de prélèvement des goudrons, aussi appelé "tar protocol", est donné sur la figure 3.2. Il est directement inspiré des recommandations données par Paasen *et al.* (2002).

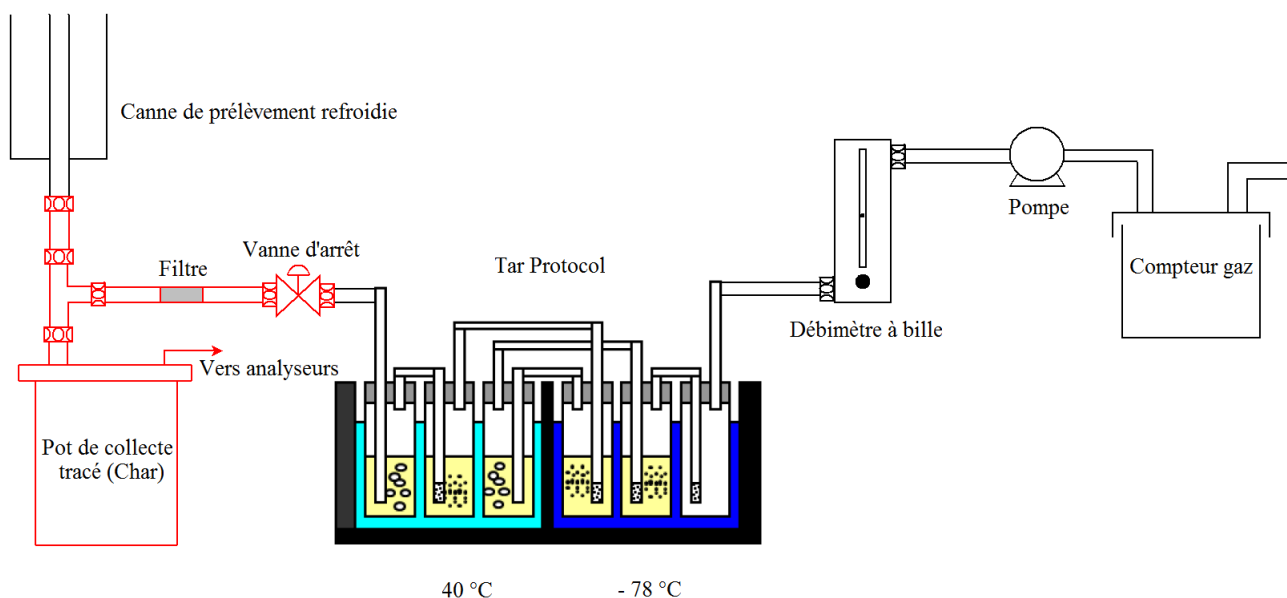


FIGURE 3.2 – Schéma du système de capture des goudrons, les éléments en rouge sont maintenus à 210 °C

Une partie du gaz est prélevée ($\sim 2 \text{ NL.min}^{-1}$) et passe dans un filtre pour éviter que des particules solides ne soient entraînées et ne bouchent la vanne d'arrêt. Ensuite le gaz bulle dans 5 flacons remplis d'isopropanol maintenus à 40 °C (bain thermostaté) ou -78 °C (bain d'isopropanol avec de la carboglace) suivant la disposition donnée dans la figure 3.2. On note aussi qu'un lit de billes de verre est disposé au fond de chaque flacon afin d'augmenter la surface de contact liquide-gaz et donc le transfert des goudrons vers le solvant. Le solvant chargé en goudrons est ensuite échantillonné et analysé par Chromatographie Gazeuse couplé à un détecteur à ionisation de flamme (GC-FID). Le détail du calcul des rendements en goudrons à partir de la concentration des 5 solutions, du temps de prélèvement et du volume de gaz mesuré par le compteur gaz est donné en Annexe A.

3.1.3 Méthode de détermination des rendements en char

Comme on l'a vu, le four à chute est ouvert sur l'atmosphère ce qui ne permet pas de prélever la totalité des produits en sortie. Pour les essais réalisés, environ 4/5^{ème} du gaz est prélevé. Il n'est donc pas possible de mesurer les rendements en solide par pesée directe. Pour évaluer les rendements en char on utilise la méthode des traceurs appliquée aux cendres comprises dans la biomasse. Le principe est simple et se base sur 3 hypothèses. Premièrement, on suppose que la masse de cendres dans le solide n'évolue pas lors de la pyrolyse, c'est à dire que les cendres, qui sont ici le traceur, ne sont pas dévolatilisées lors de la pyrolyse ou de la gazéification. Deuxièmement, on suppose que l'échantillon de char prélevé est représentatif de l'ensemble du char produit. Troisièmement, on suppose que la spéciation des espèces dans les cendres est identique pour les cendres de la biomasse et celles issues du char. Il faut donc utiliser le même protocole opératoire pour mesurer les deux taux de cendres. D'après ces hypothèses, le débit de cendres entrant dans le réacteur avec la biomasse est donc égal au débit de cendres sortant du réacteur avec le char. On peut alors exprimer les débits massiques de char en fonction du débit massique de biomasse et des taux de cendres de la biomasse et du char (Équation 3.3).

$$\dot{m}_{char} = \frac{\dot{m}_{biomasse} \theta_{biomasse}}{\theta_{char}} \quad (3.3)$$

Avec \dot{m} le débit massique de i et θ_i le taux de cendre de i . Avec cette méthode il est donc facile de calculer les rendements en char à partir de la mesure du taux de cendres de la biomasse et de celui du char.

En pratique, on est confronté à deux problèmes :

- le choix d'une température pour mesurer les taux de cendres ;
- le choix de la méthode de mesure du taux de cendres du char est aussi déterminant. En effet, la masse des échantillons de char prélevés peut être très faible ($< 0,1$ g). Il faut donc une méthode précise et répétable utilisant le moins de char possible.

Ces deux points sont discutés ci-dessous.

Choix d'une température pour la détermination des taux de cendres

Le choix de la température à laquelle sont réalisés les taux de cendres est très importante pour la précision de cette méthode. Traditionnellement, le taux de cendres de la biomasse est mesuré à 550 °C et celui du charbon à 815 °C. Comme nous le verrons dans la section 3.2.3, la température des essais de gazéification dans le four à chute est comprise entre 800 °C et 1400 °C. Comme on vient de le voir, la méthode des traceurs nécessite ici de connaître le taux de cendres de la biomasse et celui du char qui a été produit entre 800 et 1400 °C. Pour respecter l'hypothèse d'une masse de cendres identique dans le char et dans la biomasse, il faut que la variation de masse des cendres soit négligeable entre la température de production du char et la température de mesure du taux de cendres. Les cendres ne doivent donc pas se dévolatiliser ou réagir entre ces deux températures. Le tableau 3.3 donne la composition massique moyenne des cendres du bois à 550 °C selon la littérature (Dupont *et al.* 2010) avec en regard les gammes de température de dévolatilisation des éléments constitutifs des cendres. Ces gammes de température sont issues de l'étude de Froment *et al.* (2013) dans laquelle la dévolatilisation des espèces inorganiques est prédite à l'équilibre thermodynamique dans les conditions d'un RFE.

Espèces majoritaires dans les cendres de biomasse	Composition des cendres du bois à 550 °C (%m) (Dupont <i>et al.</i> 2010)	Température de dévolatilisation de l'élément en RFE (Froment <i>et al.</i> 2013)
CaO	61	> 1500 °C
MgO	6	> 1500 °C
P ₂ O ₅	5	> 1500 °C
SiO ₂	4	> 1500 °C
Al ₂ O ₃	1	> 1500 °C
MnO ₂	3	1200 - 1500 °C
Fe ₂ O ₃	1	900 - 1300 °C
K ₂ O	16	600 - 900 °C
SO ₃	3	< 600 °C

Tableau 3.3 – Composition des cendres de bois et gamme de température de dévolatilisation des éléments

Toutes les espèces analysées dans les cendres sont des oxydes car les taux de cendres sont mesurés sous air. On remarque que 4 % des cendres (MnO₂ et Fe₂O₃) peuvent se dévolatiliser entre 815 et 1400 °C, ce qui est faible, alors qu'environ 19 % (K₂O et SO₃) sont susceptibles de se dévolatiliser entre 550 et 800 °C. Il existe une incertitude concernant le comportement du potassium entre 815 et 900 °C, cependant il paraît judicieux de choisir de réaliser les taux de cendres à 815 °C en suivant la norme adaptée au charbon.

Les taux de cendres sont mesurés en réalisant une combustion sous air dans un four de laboratoire (Four Nabertherm modèle LT 15/11/P330) en suivant la rampe de température présentée sur la figure 3.3. La masse d'échantillon minimale indiquée par la norme est de 1 g et elle préconise l'utilisation d'une balance avec une précision de 0,1 g. Du fait du peu de char produit lors des essais, nous avons utilisé des masses d'échantillons de 300 mg au minimum et une balance plus précise à 0,001 g afin de minimiser l'incertitude de mesure.

Afin de valider cette méthode, deux tests ont été menés avec du bois de hêtre. Des chars ont ainsi été préparés :

- en four cuillère (voir annexes de Chen (2009)) : réaction de pyrolyse rapide à 800 °C. Ces essais ont été répétés 3 fois ;
- dans le four Pyrate utilisé par Gauthier (2013) : réaction de pyrolyse rapide à 1050 °C. Ces essais ont été répétés 2 fois.

Une fois les pyrolyses réalisées le rendement en char a été déterminé par pesée directe d'une part, et par la méthode des traceurs d'autre part. Le tableau 3.4 rassemble les résultats de ces tests.

On constate que l'erreur relative entre la mesure par pesée et la mesure par la méthode des traceurs sur les cendres est très faible à 800 °C et à 1050 °C. La méthode est ainsi validée avec des chars de bois de hêtre entre 800 et 1050 °C. On supposera par la suite qu'elle est valable jusqu'à 1400 °C, ainsi elle a été utilisée pour tous les chars produits avec le four à chute.

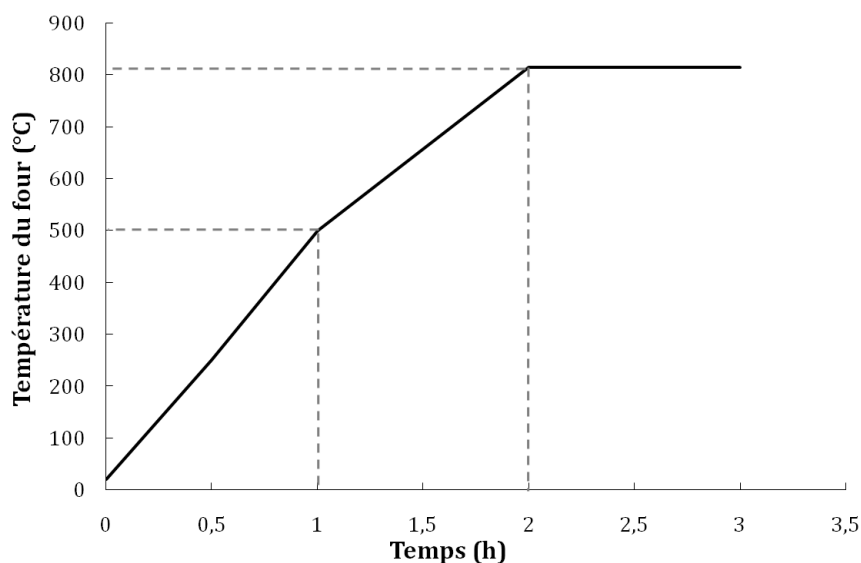


FIGURE 3.3 – Rampe de montée en température de la norme AFNOR NF M03-003 (AFNOR 1994) pour la mesure du taux de cendres

Température de pyrolyse	n ° du test	Par méthode des traceurs (%m)	Par pesée directe (%m)	Écart relatif
800 °C	test c1	15,93	16,71	+ 4,94 %
	test c2	15,60	16,0	+ 2,59 %
	test c3	15,62	15,91	+ 1,86 %
1050 °C	test p1	15,17	14,94	- 1,52 %
	test p2	15,03	15,05	+ 0,12 %

Tableau 3.4 – Rendements en char mesurés par pesée et calculés par la méthode des traceurs et écarts relatifs entre les deux méthodes

Méthodes de mesure du taux de cendres du char

Dans certaines conditions la quantité de char prélevée est inférieure à 300 mg et il n'est donc pas possible de mesurer le taux de cendre par la procédure classique. Une procédure a donc été mise en place pour réaliser ces mesures en ATG (schématisé sur la figure 3.4).

Le gaz porteur (air) est injecté par le bas du four, de l'hélium est aussi injecté par le haut pour inerte la tête de l'ATG et protéger la balance de la production d'éventuels goudrons ou de vapeur d'eau. L'échantillon sec est introduit dans l'ATG et subit la montée en température présentée sur la figure 3.3. La masse initiale d'échantillon est de l'ordre de 10 mg. La masse d'échantillon est mesurée en continu. Le taux de cendres est calculé à partir des masses initiale et finale. Le calcul d'erreur sur les rendements en char en fonction de la méthode utilisée est détaillé dans l'annexe B. Pour valider la procédure ATG, des rendements en char de pyrolyse produits en four à chute à 800 °C ont été déterminés par la procédure classique et la procédure ATG. Les résultats sont présentés dans le tableau 3.5 avec les écarts relatifs entre les résultats

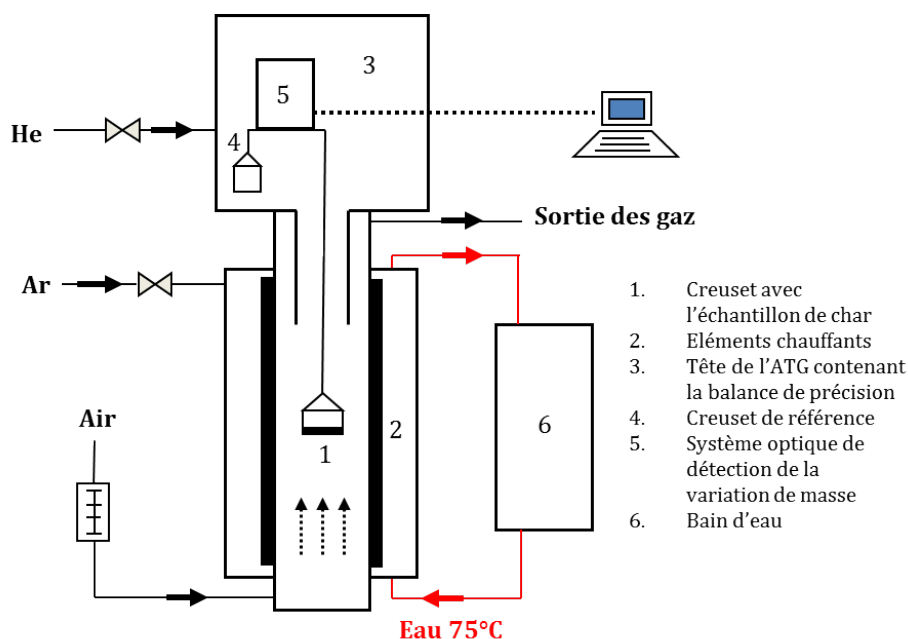


FIGURE 3.4 – Schéma de l'ATG

obtenus par les deux procédures.

Procédure classique	Procédure ATG	Écart relatif
7,6 %	7,3 %	- 3,9 %
7,6 %	7,2 %	- 5,2 %
7,4 %	7,1 %	- 4,0 %

Tableau 3.5 – Rendements en char mesurés par la procédure classique et la procédure ATG et écarts relatifs entre les 2 procédures

L'erreur relative entre les deux méthodes varie entre - 5,2 et - 3,9 %. Elle est considérée suffisamment faible pour valider la méthode en ATG. Elle est utilisée lorsque les quantités de char sont trop faibles pour utiliser la méthode classique ($m_{char} < 300$ mg).

3.2 Choix de la biomasse et des conditions opératoires pour l'étude expérimentale en four à chute

Dans cette section sont présentées les propriétés de la biomasse utilisée et les conditions opératoires de notre étude expérimentale en four à chute. Dans une première partie les propriétés de la biomasse et le choix des gammes de taille de particule sont présentés. Dans la deuxième partie, le choix des quantités de H_2O , CO_2 et O_2 est discuté. Enfin, la troisième partie rassemble l'ensemble des essais réalisés pour cette étude expérimentale.

3.2.1 Description du bois de hêtre utilisé

La biomasse choisie pour cette étude est de la poudre de bois de hêtre fournie par la société SPPS (<http://www.sppsfrance.com/>). Deux lots de particules sont utilisés pour l'étude expérimentale, désignés "Petites Particules", PP et de "Grosses Particules", GP. La composition puis la distribution granulométrique de ces deux lots de particules sont successivement présentées dans cette partie.

Composition du bois de hêtre

Les compositions des deux échantillons ont été analysées par le laboratoire SOCOR (<http://socor.fr>). Les résultats de l'analyse immédiate sont donnés dans le tableau 3.6.

Échantillon	PP	GP
C (%m db)	49,1	49,2
H (%m db)	5,7	5,7
O* (%m db)	44,5	44,4
N (%m db)	< 0,3	< 0,3
S (%m db)	0,014	0,015
Matière volatile (%m db)	84,3	84,6
Carbone fixe* (%m db)	15,2	14,9
Taux de cendres (%m db)	550 °C	0,5
	815 °C	0,37
Humidité (%m)	8,79	9,2

* calculé par différence

Tableau 3.6 – Composition de la biomasse

On peut voir qu'il n'y a pas de différence significative entre les résultats d'analyse des deux lots de particules. Le protocole suivi pour l'analyse du taux de cendres du bois à 815 °C est celui issu de la norme AFNOR (1994), utilisé pour l'analyse du char (Figure 3.3). On constate que le taux de cendres de ce bois est faible. L'analyse élémentaire des inorganiques présents dans le hêtre a aussi été réalisée par SOCOR mais uniquement sur le lot de petites particules. Les résultats sont présentés dans le tableau 3.7.

Composition du hêtre (PP) en inorganiques (mg.kg ⁻¹ db)											
Ca	K	Mg	Mn	Cl	P	F	Na	Fe	Al	Si	Ti
1243	862	279	193	81	61	< 20	24	50	53	249	6

Tableau 3.7 – Composition en inorganiques du bois de hêtre

On constate qu'il y a peu d'inorganiques dans la biomasse, ~ 0,31 %m, et que les inorganiques principaux sont le Calcium, le Potassium, le Silicium et le Manganèse.

Granulométrie des 2 lots de poudres de bois

Afin d'étudier l'influence de la taille de particule, la poudre initiale a été tamisée pour ne conserver que deux classes granulométriques : $[315-450] \mu\text{m}$ (venant d'un lot SPPS "Savour'Hêtre Fins") et $[1120-1250] \mu\text{m}$ (venant d'un lot SPPS "Savour'Hêtre Moyens"). La première classe granulométrique correspond à une gamme de taille de particule déjà étudiée dans la littérature. Nous avons vu que pour des temps de séjour du gaz supérieurs à 2 s, la pyrolyse était complète. Nous avons donc choisi cette gamme de taille de particule afin d'étudier l'influence des autres paramètres que sont la température et l'ajout de H_2O , de CO_2 et de O_2 . La deuxième classe granulométrique a été choisie pour étudier l'influence de la taille de particule sur la pyrolyse et la gazéification. Nous avons choisi cette gamme de taille de particule car aucune étude sur la pyrolyse ou la gazéification n'a été menée avec des particules de taille supérieure à 1 mm au-delà de 1100°C .

La granulométrie de ces deux lots de poudres a été mesurée avec un Camsizer XT (Société Retsch) par analyse dynamique des images. Pour réaliser ces analyses, les particules de bois sont injectées dans l'appareil de sorte que les particules soient le plus dispersées possibles. Des photos de l'écoulement de particules sont alors prises, puis elles sont analysées afin de mesurer deux tailles caractéristiques : le diamètre maximal de Fétet et le diamètre minimal de corde. Le diamètre de Fétet est la distance entre deux droites parallèles de sorte que l'ensemble de la projection du grain soit comprise entre ces deux parallèles. En faisant tourner ces droites autour du grain on peut mesurer un diamètre de Fétet maximal. Le diamètre de corde minimal est mesuré différemment. Premièrement, le logiciel mesure la longueur de corde maximale dans 32 directions différentes. Puis, il conserve la plus petite de ces 32 valeurs. Ces mesures permettent d'évaluer la distribution de la longueur et de la largeur des particules. Les distributions de diamètre maximal de Fétet et de diamètre minimal de corde des 2 lots de particules sont données sur les figures 3.5 a) et b).

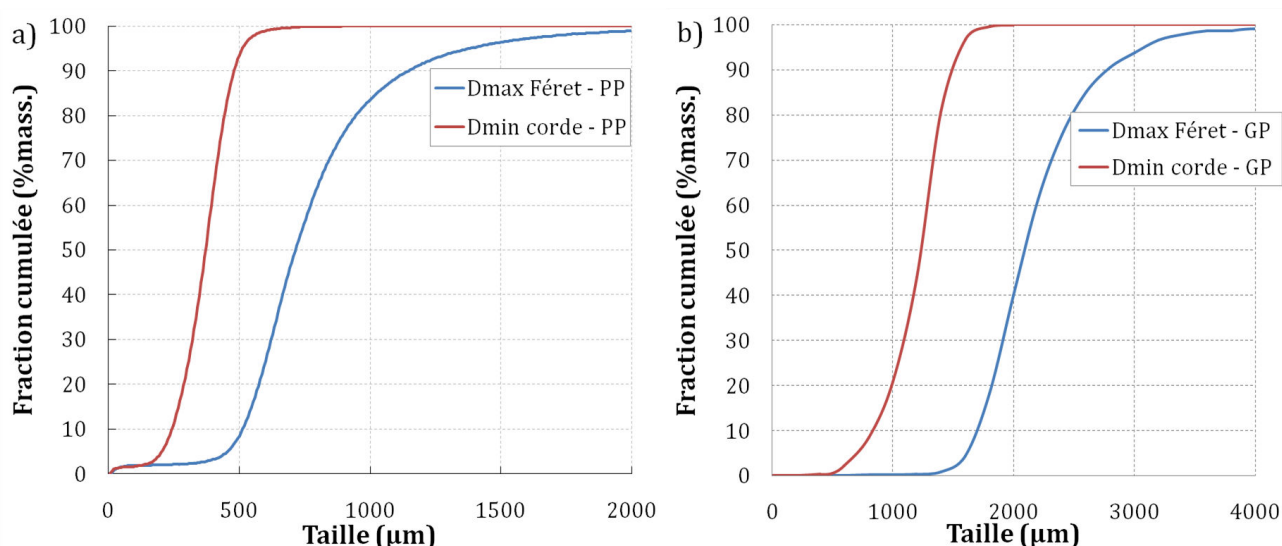


FIGURE 3.5 – Granulométrie des lots de petites particules a) et de grosses particules b)

Pour le lot PP, on constate que seules 2 à 3 % des particules sont de taille inférieure à la dizaine de μm . Pour chaque lot, on observe une différence marquée entre les distributions de D_{max} de Féret et de D_{min} de corde. Cela signifie entre autre que les particules ne sont pas sphériques. Nous avons remarqué que pour nos particules la distribution du diamètre minimal de corde était proche de la distribution mesurée par tamisage. Le diamètre minimal de corde moyen des petites particules et des grosses particules est respectivement de $370 \mu\text{m}$ et $1234 \mu\text{m}$.

3.2.2 Choix de la quantité d'oxydant - H_2O , CO_2 , O_2

Dans cette étude, nous avons choisi d'étudier l'influence de l'ajout de CO_2 , de H_2O et de O_2 sur la gazéification du bois de hêtre. Nous avons utilisé les résultats de la modélisation d'un RFE industriel présenté dans le chapitre 2 afin de définir les conditions opératoires de cette étude. Nous avons vu dans la littérature que le paramètre principal utilisé était le rapport oxydant/biomasse ou le facteur d'excès d'oxygène. Cependant, Yu *et al.* (2013) ont aussi étudié l'influence du pourcentage volumique de O_2 à facteur d'excès d'oxygène constant. Ils ont effectivement observé une influence de cette concentration. Il n'est cependant pas possible de respecter ces deux paramètres en même temps dans le four à chute pour des raisons techniques et de sécurité. Nous avons donc décidé de conserver un rapport oxydant/biomasse représentatif d'un RFE industriel pour nos essais expérimentaux plutôt qu'une composition de gaz en entrée représentative.

Quantité de vapeur d'eau

Nous avons vu au chapitre 2, que la quantité d'eau ajoutée dans les RFE charbon variait entre $0,2$ et $0,4 \text{ g.g}^{-1} \text{ db}$. Dans cette étude nous avons choisi d'injecter $0,55 \text{ g.g}^{-1} \text{ db}$ de H_2O . En effet, les ratios S/B déjà étudiés dans la littérature sont supérieurs $1,4 \text{ g.g}^{-1} \text{ db}$ et il est intéressant d'étudier l'influence de la présence de vapeur d'eau dans des proportions plus proches de conditions potentiellement envisageables industriellement. Nous n'avons pas pu étudier de ratios S/B plus faibles pour des raisons techniques. En effet, le débitmètre Coriolis ne permettait pas d'injecter moins d'eau tout en assurant un débit constant.

Quantité de dioxyde de carbone

Dans les calculs préliminaires, le remplacement du N_2 par du CO_2 en tant que gaz porteur a été évalué avec une quantité de $0,44 \text{ g.g}^{-1} \text{ db}$. Pour des raisons techniques il n'a pas été possible d'injecter une aussi faible quantité de CO_2 en maîtrisant le débit. La quantité de CO_2 qui a donc été étudiée est $0,87 \text{ g.g}^{-1} \text{ db}$. Cela correspond à un excès de CO_2 de 1,4 pour gazéifier la totalité de la biomasse (Équation 1.11, p. 17).

Quantité d'oxygène

D'après les calculs précédents le facteur d'excès en oxygène, λ , varie dans la gamme $[0,43 - 0,53]$. Pour cette étude nous avons élargi le domaine d'étude pour bien observer l'influence de ce paramètre. Les conditions définies pour l'étude sont $\lambda = 0,24 - 0,44 - 0,61$.

3.2.3 Conditions opératoires de l'étude expérimentale

Nous avons vu dans la revue bibliographique que la plupart des études expérimentales avaient été menées à des températures inférieures à 1100 °C. C'est pourquoi dans notre étude, tous les essais ont été réalisés sur une plage de température comprise entre 800 et 1400 °C. Le temps de passage du gaz est maintenu à 4,3 s pour tous les essais. Le débit total de gaz en entrée du four à chute varie donc en fonction de la température de 12,3 à 18,8 NL.min⁻¹. Le débit de particules de hêtre injecté est identique pour tous les essais et de 1 g.min⁻¹.

L'influence de l'ajout de H₂O, de CO₂ et de O₂ est étudié avec le lot de petites particules. Les conditions opératoires de cette étude sont présentées dans le tableau 3.8. L'étude de la pyrolyse de la biomasse n'est pas le cœur de cette thèse mais les essais réalisés constituent des essais de références qui nous permettent d'étudier l'influence de l'ajout de chacun des oxydants. L'étude de l'influence de l'atmosphère réactive sur la gazéification est complétée par l'étude d'une atmosphère mixte O₂ + H₂O.

Afin d'étudier l'influence de la taille des particules des essais en pyrolyse et en présence de O₂ ($\lambda = 0,44$) ont été réalisés entre 800 et 1400 °C. Les conditions opératoires de ces essais sont présentés dans le tableau 3.9. Le temps de passage du gaz est de 4,3 s. On notera que tous les essais ont été répétés au minimum deux fois.

Conditions	Température (°C)	Débit gaz total (NL.min ⁻¹)	H ₂ O/biom. (g.g ⁻¹ db)	CO ₂ /biom. (g.g ⁻¹ db)	λ
Pyrolyse	800	18,8	-	-	-
	1000	15,9			
	1200	13,7			
	1400	12,1			
H ₂ O	800	18,8	0,55	-	-
	1000	15,9			
	1200	13,7			
	1400	12,1			
CO ₂	800	18,8	-	0,87	-
	1000	15,9			
	1200	13,7			
	1400	12,1			
O ₂	800	18,8	-	-	0,24
	1000	15,9			0,44
	1200	13,7			0,61
	1400	12,1			
Mélange O ₂ + H ₂ O	800	18,8	-	0,87	0,44
	1000	15,9			
	1200	13,7			
	1400	12,1			

Tableau 3.8 – Conditions opératoires des essais réalisés avec le lot de petites particules

Conditions	Température (°C)	Débit gaz total (NL.min ⁻¹)	λ
Pyrolyse	800	18,8	-
	1000	15,9	
	1200	13,7	
	1400	12,1	
O ₂	800	18,8	0,44
	1000	15,9	
	1200	13,7	
	1400	12,1	

Tableau 3.9 – Conditions opératoires des essais réalisés avec le lot de grosses particules

3.3 Modèle GASPARG

S'il s'appuie sur des résultats expérimentaux, ce travail a pour objectif final la modélisation de la gazéification en RFE. Pour ce faire nous avons principalement utilisé le programme GASPARG (GASification of Solid PARTicle) qui permet de modéliser le four à chute présenté précédemment. C'est un modèle 1-D, tout d'abord développé à l'École des Mines d'Albi pour l'étude de la combustion de coke de pétrole (Cances 2006, Commandré 2002, Van de Steene 1999) puis adapté à l'étude de la pyrolyse et de la gazéification de la biomasse au CEA Grenoble (Septien 2011). Dans cette section, le modèle GASPARG est présenté avec ses deux versions (dites "GASPARG PP" - petites particules et "GASPARG GP" - grosses particules), puis les différentes modifications qui y ont été apportées au cours de cette thèse sont détaillées.

3.3.1 Présentation de GASPARG

Modèle GASPARG pour les petites particules : GASPARG PP

Le modèle GASPARG permet de simuler le comportement d'une particule entourée de son environnement gazeux au cours du temps. Le four à chute est ainsi modélisé par un réacteur piston en régime stationnaire. Le schéma de principe des phénomènes pris en compte par le modèle GASPARG en 2011, après la thèse de Septien (2011) est présenté sur la figure 3.6. Cette version de GASPARG constitue la base à laquelle ont été apportées les modifications présentées dans le paragraphe 3.3.2 au cours de ce travail de thèse.

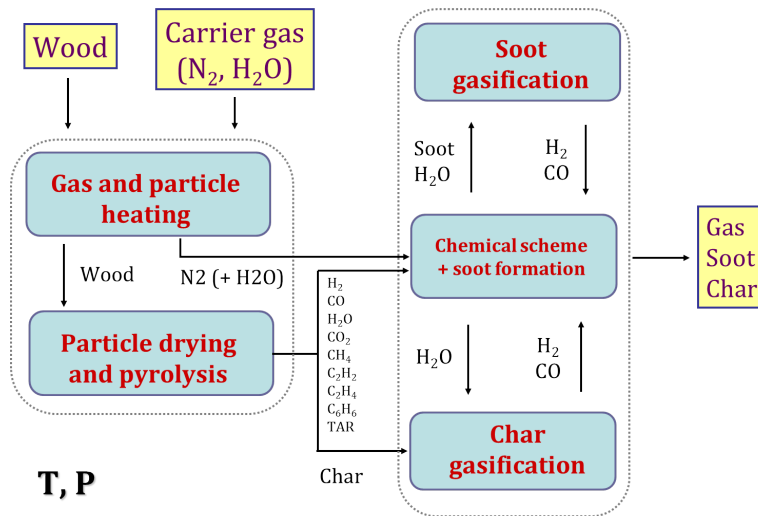


FIGURE 3.6 – Schéma de principe du fonctionnement de GASPARG (Septien 2011)

Les particules de biomasse sont modélisées selon une approche Lagrangienne. Les limitations de transferts de matière et de chaleur internes aux particules ne sont pas modélisées. La température des particules est donc uniforme. D'après l'analyse des temps caractéristiques menée par Septien (2011) la pyrolyse et la gazéification en présence de vapeur d'eau peuvent se dérouler en régime intermédiaire entre 1000 et 1400 °C avec des particules de 350 μm . Négliger les limitations de transferts de matière et de chaleur est donc une hypothèse forte mais qui a

été satisfaisante pour modéliser la pyrolyse de la biomasse par Septien (2011).

- Bilan de masse et réactions chimiques

Le bilan de masse sur une particule est donné par l'équation 3.4 :

$$\frac{\partial m_p}{\partial t} = \frac{\partial m_{eau,l}}{\partial t} + \frac{\partial m_{biom,daf}}{\partial t} + \frac{\partial m_{char}}{\partial t} \quad (3.4)$$

Avec m_p la masse de la particule, $m_{eau,l}$ la masse d'eau dans la particule (humidité), $m_{biom,daf}$ la masse de biomasse sèche et sans cendres et m_{char} la masse de char.

Le séchage des particules est pris en compte par une loi d'Arrhenius donnée dans l'équation 3.5.

$$\frac{\partial m_{eau,l}}{\partial t} = -m_{eau,l} A_{evap} \exp\left(\frac{-E_{a_{evap}}}{RT_p}\right) \quad (3.5)$$

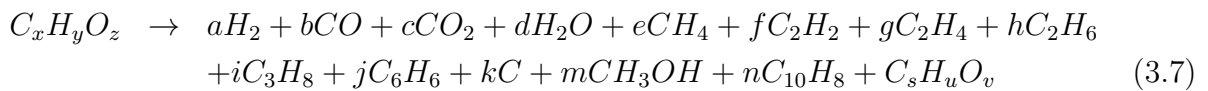
Avec $A_{evap} = 5.10^8 \text{ s}^{-1}$, $E_{a_{evap}} = 5.10^4 \text{ J.mol}^{-1}$ et T_p la température de la particule en K.

La réaction de pyrolyse de la biomasse suit la loi d'Arrhenius présentée dans l'équation 3.6.

$$\frac{\partial m_{biom,daf}}{\partial t} = -m_{biom,daf} k_{pyro} = -m_{biom,daf} A_{0 \text{ pyro}} \exp\left(\frac{-E_{a_{pyro}}}{RT_p}\right) \quad (3.6)$$

Avec $A_{0 \text{ pyro}}$ le facteur pré-exponentiel qui est égal à 74.10^3 s^{-1} , $E_{a \text{ pyro}}$ l'énergie d'activation qui est de 70 kJ.mol^{-1} et R la constante des gaz parfait.

La réaction de pyrolyse est modélisée par une réaction en une seule étape durant laquelle la biomasse produit des gaz, des goudrons et du char. Cette réaction est représentée par l'équation 3.7.



Le char est constitué de carbone pur. Les coefficients stœchiométriques des gaz et du char sont déterminés empiriquement à l'aide des résultats de pyrolyse à 800°C en sortie du four à chute (Septien *et al.* 2013). Les goudrons sont modélisés par 2 goudrons modèles (méthanol et naphthalène) et leurs coefficients stœchiométriques sont calculés de sorte à boucler au mieux le bilan massique. Il reste toujours une petite partie de la masse de biomasse que l'on ne peut pas prendre en compte et qui compose le résidu (représenté par la molécule fictive $C_s H_u O_v$) qui ne réagira pas ensuite. Ce résidu représente une faible part de la biomasse entrante (de l'ordre de 5 % massique).

Le char produit par pyrolyse peut être consommé par les réactions de gazéification du char. Septien (2011) n'a considéré que la gazéification par la vapeur d'eau. L'évolution de la masse de char est alors donnée par l'équation 3.8.

$$\frac{\partial m_{char}}{\partial t} = \alpha m_{biom,daf} k_{pyro} - m_{char,max} k_{gazif,H_2O}(P_{H_2O}, T_p) \quad (3.8)$$

Avec α la masse de char produite par masse de biomasse sèche et sans cendres et $m_{char,max}$ la masse de char maximale produite par la réaction de pyrolyse. L'expression de $k_{gazif,H_2O}(P_{H_2O}, T_p)$ est donnée par l'équation 3.9.

$$k_{gazif-char,H_2O}(P_{H_2O}, T_p) = A_{0\ gazif,H_2O} \exp\left(\frac{-E_{a_{gazif,H_2O}}}{RT_p}\right) P_{H_2O}^{n_{H_2O}} f(X) \quad (3.9)$$

Avec $A_{0\ gazif,H_2O} = 217893\ s^{-1}bar^{-0,7}$, $E_{a_{gazif,H_2O}} = 149.10^3\ J.mol^{-1}$, T_p la température de la particule en K, P_{H_2O} la pression partielle en vapeur d'eau et l'ordre de la réaction $n_{H_2O} = 0,7$. $f(X)$ est une fonction de surface dépendant de l'avancement de la gazéification X . La gazéification des suies par la vapeur d'eau est aussi prise en compte par une loi d'Arrhenius. Les paramètres cinétiques de la réaction sont : $A_{0\ gazif,H_2O} = 354915\ s^{-1}bar^{-0,7}$, $E_{a_{gazif,H_2O}} = 178.10^3$ et $n_{H_2O} = 0,7$. Ces paramètres cinétiques ont été déterminées par Septien (2011) à partir d'essais menés en ATG sur le char et les suies produits dans le four à chute. Les mesures de ces cinétiques ont été réalisées à 750, 800 et 850 °C avec 5 et 20 % de vapeur d'eau pour le char et à 910, 950 et 980 °C avec 5 et 20 % de vapeur d'eau pour les suies. Puis elles ont été extrapolées et utilisées pour modéliser la gazéification des char et des suies jusqu'à 1400 °C.

Les réactions dans la phase gaz sont modélisées via CHEMKIN II, avec un schéma cinétique proposé par Skjøth-Rasmussen *et al.* (2004) qui prend en compte 159 espèces et 773 réactions. Septien y a ajouté les réactions de production de suies 3.10 et 3.11.



Les espèces C_nH_m sont le naphthalène ($C_{10}H_8$), l'acénaphthylène ($C_{12}H_8$), le phénanthrène ($C_{14}H_{10}$), le fluoranthène ($C_{16}H_{10}$) et le pyrène ($C_{16}H_{10}$) qui sont modélisés dans le schéma cinétique en phase gaz. Les suies sont constituées d'un atome de carbone. Les facteurs pré-exponentiels de ces réactions sont respectivement $1.10^3\ s^{-1}$ et $5.10^3\ s^{-1}$ et l'énergie d'activation est de $167\ kJ.mol^{-1}$ pour toutes les réactions.

• Bilans d'énergie

Le bilan d'énergie sur une particule est calculé par l'équation 3.12.

$$m_p C_p \frac{\partial T_p}{\partial t} = \sum_{gaz} \dot{m}_{i,e} C_{p_i} (T_e - T_p) + h_{pe} S_p (T_e - T_p) + P_{ray,p} + \sum_j (\Delta H_j r_j) \quad (3.12)$$

Avec m_i , C_{p_i} et T_i respectivement la masse (kg), la capacité calorifique massique ($J.kg^{-1}.K^{-1}$) et la température (K) de i . Les indices p et e représentent respectivement la particule et l'environnement gazeux. $\dot{m}_{i,e}$ représente le débit massique de i entrant dans la particule et provenant de l'environnement gazeux. h_{pe} est le coefficient de transfert convectif entre la particule et le gaz ($W.m^{-2}.K^{-1}$) et S_p est la surface de la particule (m^2). Enfin ΔH_j et r_j représentent respectivement l'enthalpie et la vitesse de la réaction j à T_p .

Dans le membre de gauche, le terme $m_p C_p$ est calculé à partir de l'équation 3.13.

$$m_p C_p = m_{char} C_{p_{char}} + m_{biom,daf} C_{p_{biom,daf}} + m_{cendres} C_{p_{cendres}} + m_{eau,l} C_{p_{eau,l}} \quad (3.13)$$

Avec $Cp_{char} = 1000 \text{ J.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$, $Cp_{biom,daf} = 1500 \text{ J.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$ et $Cp_{cendres} = 2000 \text{ J.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$. On fait l'hypothèse qu'ils sont constants. Dans le membre de droite de l'équation 3.12, le premier terme correspond à la puissance apportée à la particule par le flux de gaz entrant dans la particule. On suppose que seuls les gaz réagissant avec le char peuvent entrer dans la particule (ici CO_2 et H_2O). $\dot{m}_{i,g}$ est alors égal au flux de CO_2 et de H_2O consommé lors de la gazéification du char. Le deuxième terme est le flux convectif à la paroi de la particule. Le coefficient d'échange convectif entre la particule et le gaz est calculé à partir de la relation 3.14.

$$h_{pe} = \frac{Nu\lambda_g}{d_p} = \frac{(2 + 0,06Re_p^{0,5}Pr^{0,33})\lambda_g}{d_p} \quad (3.14)$$

Avec Nu le nombre de Nusselt, λ_g la conductivité thermique du gaz, d_p le diamètre de la particule (m). Re_p et Pr sont le nombre de Reynolds de particule et le nombre de Prandtl.

Le troisième terme du membre de droite de l'équation 3.12 est la puissance rayonnée par le gaz et le four, reçue par la particule. Il est calculé en considérant certains gaz semi-transparents (CO , CO_2 , H_2O et CH_4). Les propriétés radiatives de ces gaz sont issues de Barlow *et al.* (2001). Les particules sont considérées comme des corps gris d'émissivité $\epsilon_p = 0,9$. Les détails du calcul des flux de rayonnement présentés dans Ratel *et al.* (2013) sont reproduits dans l'annexe D. On peut aussi noter que par hypothèse, les particules ne rayonnent pas entre elles. Enfin le quatrième et dernier terme de l'équation 3.12 représente l'énergie dégagée par les réactions hétérogènes (gazéification et pyrolyse) et le séchage des particules.

Le bilan d'énergie sur le gaz est calculé par l'équation 3.15.

$$\begin{aligned} \sum_{gaz} m_i Cp_i \frac{\partial T_e}{\partial t} = & P_{ray,e} + h_{fe} m_e (T_f - T_e) + \sum_{N_p} h_{pe} S_p (T_p - T_e) \\ & + \sum_{N_p} \left(\sum_{gaz} \dot{m}_{i,p} Cp_i (T_e - T_p) \right) + \sum_j (\Delta H_j r_j) \end{aligned} \quad (3.15)$$

Le premier terme du membre de droite est la puissance rayonnée reçue par le gaz (voir annexe D). Le deuxième terme représente les transferts convectifs entre le four et le gaz. T_f est la température du four. Le coefficient h_{fe} a été fixé à $4000 \text{ W.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$ afin de reproduire le profil de température mesuré par Commandré (2002). Le troisième terme représente les transferts convectifs entre le gaz et les particules, N_p étant le nombre de particules. Le nombre de particules est calculé connaissant le diamètre des particules, la masse de biomasse injecté et la densité des particules. Le quatrième terme correspond à la puissance apportée à l'environnement gazeux par les gaz sortant des particules. $\dot{m}_{i,p}$ est ainsi calculé à partir des flux de production de i issus des réactions de pyrolyse et de gazéification ainsi que du séchage. Enfin le cinquième terme correspond à l'énergie apportée par les réactions en phase gaz.

- Calcul du temps de séjour des particules

Le glissement des particules par rapport au gaz est pris en compte au travers d'une vitesse calculée avec la corrélation mise en place par Chen lors de sa thèse (Chen 2009)(Ratel *et al.* 2013). Les relations utilisées dans GASPAR sont données dans les équations 3.16 et 3.17.

GASPAR permet donc de calculer des temps de passage différents pour les particules et le gaz.

$$\frac{dv_{slip}}{dt} = \left(\frac{\rho_p - \rho_e}{\rho_p} \right) g - \frac{3}{4} C_d \frac{\rho_e}{\rho_p} \frac{1}{d_{es}} v_{slip}^2 \quad (3.16)$$

$$C_d = 1,5 \left[\frac{24}{Re_p} \left(1 + 0.173 Re_p^{0.657} \right) + \frac{0.413}{1 + 16300 Re_p^{-1.09}} \right] \quad (3.17)$$

Avec v_{slip} la vitesse de glissement de la particule par rapport au gaz (m.s^{-1}), ρ_p et ρ_e respectivement les masses volumiques du solide (bois ou char) et de l'environnement gazeux (kg.m^{-3}), g l'accélération de pesanteur (m.s^{-2}), C_d le coefficient de frottement adimensionnel de la particule dans le gaz et d_{es} le diamètre équivalent en volume de la particule (m). La masse volumique considérée pour le bois est de 660 kg.m^{-3} .

Modèle GASPAR pour les "grosses particules" : GASPAR GP

La version GASPAR GP est identique à GASPAR PP mais permet de prendre en compte les transferts de matière et de chaleur internes à la particule. Pour ce faire les particules sont maillées comme le montre la figure 3.7.

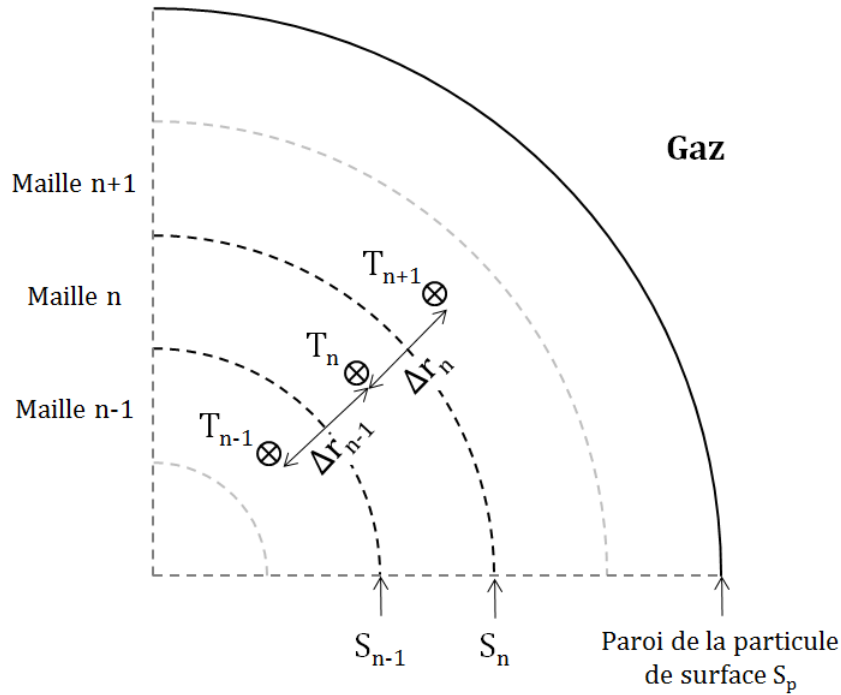


FIGURE 3.7 – Schéma d'une particule maillée dans GASPAR GP

Les particules sont représentées par des sphères maillées. Toutes les mailles sont de même épaisseur et leurs propriétés (température, pression, concentration en espèce gazeuse, avancement des réactions de pyrolyse et de gazéification etc.) sont calculées au milieu de la maille. Des tests ont permis de montrer que les résultats de simulation sont indépendants du nombre de maille à partir de 4 mailles dans la particule.

Le bilan d'énergie sur une maille de la particule est donné par l'équation 3.18. L'indice n indique que la valeur est celle de la $n^{\text{ième}}$ maille.

$$\begin{aligned}
m_n C p_n \frac{\partial T_n}{\partial t} = & \sum_{\text{gaz}} \dot{m}_{i,S_{n-1}} C p_i (T_{n-1} - T_n) + \sum_{\text{gaz}} \dot{m}_{i,S_n} C p_i (T_{n+1} - T_n) \\
& + S_{n-1} \left(\frac{1}{\frac{\Delta r_{n-1}}{2\lambda_{n-1}} + \frac{\Delta r_n}{2\lambda_n}} \right) (T_{n-1} - T_n) + S_{n+1} \left(\frac{1}{\frac{\Delta r_n}{2\lambda_n} + \frac{\Delta r_{n+1}}{2\lambda_{n+1}}} \right) (T_{n+1} - T_n) \\
& + \sum_j (\Delta H_j r_j)
\end{aligned} \tag{3.18}$$

Avec \dot{m}_{i,S_n} le flux de gaz entrant dans la maille n à travers la surface n . La conductivité thermique λ_n est calculée à partir de l'équation 3.19.

$$\lambda_n = (1 - \alpha_{\text{char},n}) \lambda_{\text{biomasse}} + \alpha_{\text{char},n} \lambda_{\text{char}} \text{ avec } \alpha_{\text{char},n} = \frac{m_{\text{char},n}}{m_{\text{biomasse},n} + m_{\text{char},n}} \tag{3.19}$$

Avec $\lambda_{\text{biomasse}} = 0,2 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ et $\lambda_{\text{char}} = 0,1 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$.

Pour le cas particulier de la maille la plus proche de la paroi le bilan est donné par l'équation 3.20.

$$\begin{aligned}
m_n C p_n \frac{\partial T_n}{\partial t} = & \sum_{\text{gaz}} \dot{m}_{i,S_{n-1}} C p_i (T_{n-1} - T_n) + \sum_{\text{gaz}} \dot{m}_{i,S_n} C p_i (T_e - T_n) \\
& + S_{n-1} \left(\frac{1}{\frac{\Delta r_{n-1}}{2\lambda_{n-1}} + \frac{\Delta r_n}{2\lambda_n}} \right) (T_{n-1} - T_n) + S_p \left(\frac{1}{\frac{1}{h_{pe}} + \frac{\Delta r_n}{2\lambda_n}} \right) (T_e - T_n) \\
& + P_{\text{ray},p} + \sum_j (\Delta H_j r_j)
\end{aligned} \tag{3.20}$$

Le bilan d'énergie sur la phase gaz est donné par l'équation 3.21.

$$\begin{aligned}
\sum_{\text{gaz}} m_i C p_i \frac{\partial T_e}{\partial t} = & P_{\text{ray},e} + h_{fe} m_{\text{gaz}} (T_f - T_e) + \sum_{N_p} \frac{1}{\frac{1}{h_{pe}} + \frac{\Delta r_n}{2\lambda_n}} S_p (T_n - T_e) \\
& + \sum_{N_p} \left(\sum_{\text{gaz}} \dot{m}_{i,e} C p_i (T_e - T_n) \right) + \sum_j (\Delta H_j r_j)
\end{aligned} \tag{3.21}$$

3.3.2 Modifications apportées à GASPARG au cours de ce travail de thèse

Le modèle GASPARG PP tel qu'il a été présenté permet de modéliser de manière satisfaisante la pyrolyse en four à chute de particules de 315 à 450 μm entre 800 et 1400 °C mais pas la gazéification de la biomasse en présence de vapeur d'eau (Septien *et al.* 2012). Nous avons donc apporté des modifications au modèle, qui concernent la réaction de pyrolyse, les réactions en phase gaz, le schéma de production de suies et les cinétiques de gazéification du char. Toutes les modifications présentées ici ont été faites sur les deux versions de GASPARG (PP et GP).

Réaction de pyrolyse

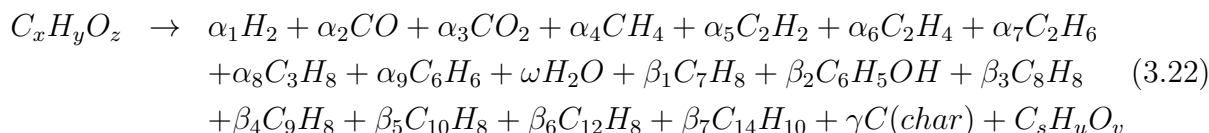
Dans la réaction de pyrolyse précédemment présentée l'ensemble des goudrons est représenté par deux goudrons modèles, que sont le méthanol et le naphthalène. Il s'avère que l'utilisation du méthanol est problématique car il réagit de manière assez différente de la plupart des goudrons plus lourds qui sont majoritairement produits au-delà de 800 °C. Cela conduit à une mauvaise simulation du comportement des goudrons. Par exemple, la production de méthane est surestimée à 800 et 1000 °C car le méthanol réagit pour en produire massivement. Pour mieux choisir les goudrons modèles, des essais de pyrolyse ont été réalisés à 800 °C dans le four à chute. Durant ces essais les goudrons ont été prélevés via le tar protocol puis analysés par GC-FID. Les résultats sont donnés dans le tableau 3.10. Les résultats d'analyse des goudrons produits en four à chute avec du Cypres Hinoki, réalisés par Zhang *et al.* (2010), sont donnés à titre de comparaison.

Espèce	Rendements en goudrons (g.kg ⁻¹ daf)	Rendements de Zhang <i>et al.</i> (2010) (g.kg ⁻¹ daf)
Naphtalène	9,24	10,25
Toluène	7,57	7,21
Phénol	5,71	13,55
Indène	4,95	5,40
Styrène	4,31	4,20
Benzofurane	2,36	2,94
Acénaphtylène	1,62	nd
Isomères de méthyl-naphtalène	1,55	1,79
Phénanthrène	0,95	nd
Fluorène	0,92	1,5
Anthracène	0,91	3,22
Éthylbenzène	0,59	nd
Isomères de xylène	0,51	1,69
Fluoranthène	0,49	nd
Biphényl	0,4	1,17
Dibenzofurane	0,29	0,72

Tableau 3.10 – Rendements des goudrons analysés avec le tar protocol en pyrolyse à 800 °C et comparaison avec la littérature

On constate que les principaux goudrons analysés sont le naphthalène suivi du toluène puis du phénol, de l'indène et du styrène. Nos résultats sont similaires à ceux obtenus par Zhang *et al.* (2010). La principale différence concerne le phénol qui est moins présent dans nos mesures. Pour la modélisation de la réaction de pyrolyse, les goudrons modèles qui ont été choisis sont

les 5 principaux goudrons identifiés - toluène (C_7H_8), phénol (C_6H_5OH), styrène (C_8H_8), indène (C_9H_8), naphthalène ($C_{10}H_8$)- plus deux goudrons connus pour leur importance dans la formation d'HAP - l'acénaphthylène ($C_{12}H_8$) et le phénanthrène ($C_{14}H_{10}$). La réaction globale de pyrolyse est donc donnée par l'équation 3.22.



Les coefficients stœchiométriques de la réaction globale de pyrolyse sont calculés suivant la méthode suivante :

- pour les gaz (α_i) et le char (γ) : Les coefficients sont calculés directement à partir des résultats expérimentaux de la pyrolyse à 800 °C ;
- pour les goudrons (β_i) : Les 7 goudrons sont utilisés pour représenter l'ensemble des goudrons produits lors de la pyrolyse. Pour ce faire, leurs rendements sont multipliés par un même coefficient calculé de sorte que le bilan carbone soit bouclé. Le coefficient ainsi calculé est de 2,34 ;
- la vapeur d'eau (ω) : Le coefficient de la vapeur d'eau est calculé de sorte à boucler le bilan en hydrogène. En effet c'est le produit sur lequel l'incertitude expérimentale est la plus grande, que ce soit pour l'humidité de la biomasse en entrée ou pour la mesure de la teneur en eau des gaz produits. La valeur ainsi calculée est 11 % plus élevée que la valeur mesurée expérimentalement ;
- le résidu non réactif, $C_sH_uO_v$, est constitué du carbone, de l'hydrogène et de l'oxygène qui n'ont pas pu être pris en compte dans les gaz, le char ou les goudrons. Il est calculé en faisant un bilan élémentaire en C, H et O entre la biomasse en entrée et les produits de pyrolyse précédemment définis.

Les coefficients de la réaction globale de pyrolyse ainsi obtenus sont donnés dans les tableaux 3.11 et 3.12.

Biomasse		
x	y	z
6	8,21	4,08
Résidu		
s	u	v
$1,2 \cdot 10^{-3}$	$1,45 \cdot 10^{-3}$	0.2405

Tableau 3.11 – Composition de la biomasse et du résidu dans l'équation de pyrolyse 3.22

On remarquera que le résidu non réactif ne représente que 2,65 % massique de la biomasse sèche entrante ce qui est très faible.

Espèce	Nom	Coefficient dans l'équation 3.22	Valeur
H ₂	dihydrogène	α_1	0,753
CO	monoxyde de carbone	α_2	2,192
CO ₂	dioxyde de carbone	α_3	0,347
H ₂ O	vapeur d'eau	ω	0,926
CH ₄	méthane	α_4	0,566
C ₂ H ₂	acétylène	α_5	0,059
C ₂ H ₄	éthylène	α_6	0,256
C ₂ H ₆	éthane	α_7	0,0231
C ₃ H ₈	propane	α_8	0,0153
C ₆ H ₆	benzène	α_9	0,0391
C ₇ H ₈	toluène	β_1	0,0326
C ₆ H ₅ OH	phénol	β_2	0,0243
C ₈ H ₈	styrène	β_3	0,0164
C ₉ H ₈	indène	β_4	0,0169
C ₁₀ H ₈	naphthalène	β_5	0,0286
C ₁₂ H ₈	acénaphthylène	β_6	0,0042
C ₁₄ H ₁₀	phénanthrène	β_7	0,0021
C	Char	γ	0,9161

Tableau 3.12 – Coefficients stœchiométriques de la réaction de pyrolyse dans GASPAR

Réactions en phase gaz et production des suies

Comme nous l'avons déjà mentionné, le schéma réactionnel de Skjøth-Rasmussen *et al.* (2004) n'a pas donné satisfaction pour modéliser les réactions en présence de vapeur d'eau. De plus, il prend mal en compte certains des goudrons ajoutés dans la réaction de pyrolyse. Nous avons donc recherché un schéma réactionnel qui respecte les conditions suivantes :

- il doit être validé pour des réactions de pyrolyse et de combustion de goudrons ou d'espèces représentatives des goudrons ;
- il doit être validé dans la gamme de température de fonctionnement de 800 à 1400 °C ;
- il doit prendre en compte tous les goudrons produits lors de la réaction de pyrolyse définie dans la partie précédente, c'est à dire le toluène, le phénol, le styrène, l'indène, le naphthalène, l'acénaphthylène et le phénanthrène.

En plus de ces principales conditions, la prédiction des suies nécessite de bien modéliser les réactions entre les goudrons ainsi que la production d'hydrocarbures poly-aromatiques. Le schéma recherché devra donc aussi répondre à ce type d'exigence.

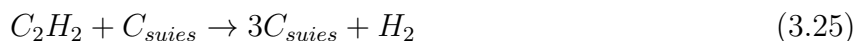
Une dizaine de schémas ont été identifiés et testés. Celui qui a semblé le plus satisfaisant est un schéma développé par l'équipe du Pr. Ranzi de Politecnico di Milano. Il s'agit du schéma nommé Primary Reference Fuels (PRF) + PAH mechanism (Version 1407, July 2014).

Il est disponible sur la page internet du CRECK (<http://creckmodeling.chem.polimi.it/>). Ce schéma a été utilisé pour modéliser la pyrolyse et la combustion du benzène (Saggese *et al.* 2013), la pyrolyse du cyclopentadiène avec une attention particulière portée à la production des HAP (Djokic *et al.* 2014) et la pyrolyse et la combustion de alcanes lourds (nC_7H_{16} , $nC_{10}H_{22}$, $nC_{12}H_{22}$, $nC_{16}H_{34}$) (Ranzi *et al.* 2005). Il permet de prédire la production de HAP jusqu'au C_{20} et a été utilisé pour la modélisation de production de suies (Saggese *et al.* 2014). La discussion concernant les performances de ce schéma sera menée lors de la présentation des résultats.

Pour modéliser la production de suies, Saggese *et al.* (2014) ont considéré les espèces C_{20} comme précurseurs de suies et ont utilisé un schéma de croissance des suies. Nous avons aussi considéré ces espèces dans les réactions 3.23 et 3.24 comme précurseurs de suies. Ici C_{suies} est composé d'un seul carbone et est considéré comme une espèce gazeuse par Chemkin. Cela signifie que l'agglomération et la croissance des particules ne sont pas modélisées.



Nous savons que l'acétylène joue un rôle prépondérant dans la formation des suies. Dans le mécanisme utilisé par Saggese *et al.* (2014), l'acétylène intervient dans les réactions de croissance des suies. Ici nous avons ajouté une troisième réaction impliquant l'acétylène pour simuler la croissance des suies (Réaction 3.25). Ce type de réaction est présent dans d'autres modèles comme celui de D'Anna et Kent (2006).



Ces 3 réactions ont été ajoutées au schéma cinétique. Les données thermodynamiques concernant l'espèce C_{suies} sont issues des propriétés des suies dans le schéma de Skjøth-Rasmussen *et al.* (2004). Les paramètres cinétiques des deux premières réactions sont les mêmes que ceux utilisés par Septien *et al.* (2013) pour les réactions de l'équation 3.11. Pour la réaction 3.25 l'énergie d'activation provient de D'Anna (2008) et le facteur pré-exponentiel a été adapté pour que la production d'acétylène soit bien simulée dans des conditions de pyrolyse. Ces paramètres cinétiques sont donnés dans le tableau 3.13.

	Équation 3.23 et 3.24	Équation 3.25
Ea (J.mol ⁻¹)	167.10 ³	41,8.10 ³
A (s ⁻¹)	5.10 ⁶	2,5.10 ⁸

Tableau 3.13 – Paramètres cinétiques du mécanisme de production de suies

Ce schéma est très simple mais comme nous le verrons dans les résultats, il permet de modéliser de manière satisfaisante la production des suies.

Réactions de gazéification du char et des suies

Dans la version précédente de GASPAR la gazéification du char par la vapeur d'eau était prise en compte et les résultats de simulation étaient satisfaisants. Cependant, deux raisons ont

remis partiellement en cause les résultats précédents et nous ont obligé à proposer une autre approche :

1. Dans le modèle utilisé par Septien le glissement entre les particules et le gaz n'était pas pris en compte. Cette amélioration du modèle a eu pour effet de diminuer la valeur du temps de séjour des particules dans le four à chute et donc aussi de diminuer la consommation du char par gazéification. La cinétique de gazéification à la vapeur d'eau était alors trop lente pour simuler convenablement la production de char ;
2. La cinétique de gazéification par le CO_2 n'était pas prise en compte. Cela pouvait se justifier pour les conditions opératoires explorées par Septien mais pas pour l'étude de l'influence du CO_2 réalisée dans ce travail.

Nous avons donc décidé de modifier la modélisation de la gazéification du char en prenant en compte la gazéification par le H_2O et le CO_2 . Bien que le char soit un produit complexe dont les propriétés varient avec ses conditions de production, il ne représente qu'une petite partie des produits dans les conditions d'étude ($< 10\%$ mass. db). Nous avons donc opté pour un modèle simple dans lequel chacune des deux réactions de gazéification suit une loi d'Arrhenius. L'avancement de la consommation du char s'écrit alors selon l'équation 3.26.

$$\frac{dX}{dt} = \left(A_{\text{H}_2\text{O}} \exp\left(\frac{-E_{a\text{H}_2\text{O}}}{RT}\right) P_{\text{H}_2\text{O}}^{n_{\text{H}_2\text{O}}} + A_{\text{CO}_2} \exp\left(\frac{-E_{a\text{CO}_2}}{RT}\right) P_{\text{CO}_2}^{n_{\text{CO}_2}} \right) f(X) \quad (3.26)$$

avec X l'avancement de la réaction, A le facteur préexponentiel en $\text{s}^{-1} \cdot \text{bar}^{-n}$, E_{a_i} l'énergie d'activation de i en $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$, T la température de la particule en Kelvin, R la constante des gaz parfait, P_i la pression partielle de i en bar et $f(X)$ la fonction de surface du char qui permet de modéliser la diminution de sites actifs en fonction de l'avancement de la réaction.

Étant donné que les limitations au transfert interne ne sont pas modélisées dans GASPAR, les réactions de gazéification du char ont lieu dans toute la particule. Nous avons donc utilisé la fonction de surface correspondant à cette hypothèse. Elle est donnée dans l'équation 3.27.

$$f(X) = 1 - X \quad (3.27)$$

Les paramètres cinétiques de l'équation 3.26 ont été déterminés par optimisation à partir de rendements en char déterminés expérimentalement. Les résultats expérimentaux utilisés pour calculer ces paramètres sont les rendements en char obtenus lors des essais de pyrolyse et avec ajout de H_2O et de CO_2 avec de petites particules. Nous avons donc utilisé 12 données expérimentales pour calculer 6 paramètres. La procédure d'optimisation utilisée est donnée dans l'annexe C. Les paramètres ainsi déterminés sont des paramètres empiriques de cinétique apparente de gazéification et sont donnés dans le tableau 3.14.

Ces paramètres définissent des cinétiques de gazéification apparentes, la limitation des transferts de matière étant aussi prise en compte dans ces paramètres. Ils dépendent donc entre autre de la nature du char, de sa réactivité et de la taille de particule. Ils n'ont que peu d'intérêt pour la compréhension des mécanismes internes qui gouvernent la gazéification du char, mais ils sont suffisants pour nous permettre de prédire la consommation du char dans nos conditions opératoires.

	H ₂ O	CO ₂
Ea (J.mol ⁻¹)	132,1.10 ³	141,3.10 ³
A (s ⁻¹ .bar ⁻ⁿ)	254.10 ³	218,3.10 ³
n (-)	1	0,683

Tableau 3.14 – Paramètres cinétiques des réactions de gazéification à la vapeur d'eau et au CO₂

Pour la modélisation des essais en présence de O₂ nous avons fait l'hypothèse qu'il n'attaquait pas le char. Nous avons en effet supposé que les gaz de pyrolyse étaient brûlés plus vite que le char dans nos conditions opératoires. Cette hypothèse sera discutée dans le chapitre 4.

Septien *et al.* (2014) et Qin *et al.* (2013) ont mesuré la réactivité de suies produites lors de la pyrolyse de hêtre en les gazéifiant respectivement en présence de H₂O et de CO₂. Septien *et al.* (2014) ont constaté que la réaction de gazéification du char à la vapeur d'eau est 2 à 20 fois plus rapide que celle des suies entre 750 et 950 °C. De même, Qin *et al.* (2013) ont observé que les suies se gazéifient de 2 à 30 fois moins vite que le char en présence de CO₂ à 1100 °C. Nous avons donc fait l'hypothèse que la gazéification des suies était négligeable dans le four à chute. La réaction de combustion des suies a également été négligée ce qui sera discuté dans le chapitre suivant.

Chapitre 4

Étude de la pyrolyse et de la gazéification avec ajout de H_2O , de CO_2 et de O_2 en four à chute

Dans ce chapitre, l'ensemble des résultats présentés concerne le lot de particules de hêtre les plus fines (lot PP) lors d'essais réalisés dans le four à chute entre 800 et 1400 °C. Dans la première partie, les résultats de l'étude de la pyrolyse (sous atmosphère neutre) sont présentés. Les deuxième, troisième et quatrième parties sont respectivement consacrées à l'étude de l'influence de l'ajout de H_2O , de CO_2 et de O_2 sur les produits de gazéification. Pour chacune de ces parties, les résultats expérimentaux et ceux de simulation sont présentés en même temps. Les résultats obtenus dans ce chapitre sont finalement résumés dans une cinquième partie. Les conditions opératoires de ces essais ont été présentées dans le tableau 3.8 au chapitre 3.

La présentation des résultats suit une trame similaire pour les différentes conditions étudiées. Dans un premier temps, les rendements globaux des principales familles de produits regroupés en char, gaz et goudrons + suies, sont présentés. En pratique, seuls les rendements en gaz et en char sont mesurés ; l'ensemble des espèces non quantifiées directement est rassemblé sous le terme, "goudrons + suies", qui sont les autres espèces produites lors de la pyrolyse. Le rendement en "goudrons + suies" est donc calculé par différence en faisant un bilan de masse sur le réacteur. Dans un second temps, les rendements et compositions de chacune de ces trois familles de produits sont présentés et discutés en détail avec les résultats de simulation. Sauf si cela est précisé, les barres d'erreurs représentent l'incertitude de mesure dont le calcul est présenté dans l'annexe B.

4.1 Étude de la pyrolyse entre 800 et 1400 °C

4.1.1 Rendements de pyrolyse globaux en char, gaz et goudrons + suies

Les rendements massiques en char, gaz et goudrons + suies sont présentés dans la figure 4.1 en fonction de la température. La somme des rendements individuels inclut l'humidité initiale de la biomasse qui est de 8,8 % ; cette somme rapportée à la masse de biomasse sèche initiale est de 1,096 g.g⁻¹ db. Tous les essais ont été répétés au moins deux fois et les résultats présentés

ici sont la moyenne de ces répétitions. Les barres d'erreur représentent les plages de valeurs expérimentales.

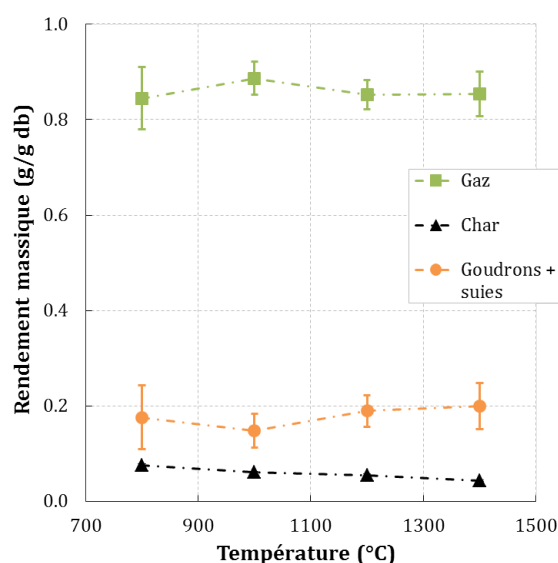


FIGURE 4.1 – Rendements massiques expérimentaux des produits issus de la pyrolyse entre 800 et 1400 °C

La famille de produit de pyrolyse majoritaire est le gaz, dont le rendement varie entre 0,84 et 0,89 g.g⁻¹ db alors que le char est le produit minoritaire et représente entre 0,044 et 0,076 g.g⁻¹ db. La somme des goudrons + suies représente entre 0,15 et 0,20 g.g⁻¹ db. Il n'y a pas d'évolution très significative des rendements en fonction de la température pour le gaz et les goudrons + suies, même si on observe un léger maximum du rendement en gaz à 1000 °C et un minimum du rendement en goudrons + suies à cette même température. Le rendement en char diminue légèrement lorsque la température augmente. Afin de discuter ces résultats et de mieux comprendre ces évolutions, ces familles de produits sont étudiées en détail dans les paragraphes suivants avec l'aide des résultats de simulation.

4.1.2 Rendement et composition du char de pyrolyse

La figure 4.2 a) présente les rendements en char mesurés expérimentalement et simulés avec GASPARE en fonction de la température. Les rendements expérimentaux ont été déterminés par la méthode du traceur cendres suivant les deux méthodes détaillées dans le paragraphe 3.1.3. Une première méthode utilise un four classique lorsque la masse de l'échantillon est supérieure à 300 mg (symboles pleins) et une autre utilise l'ATG pour les faibles quantités de char (symboles vides).

Le rendement en char décroît de 7,6 à 4,4 % en masse lorsque la température augmente de 800 à 1400 °C. La diminution du rendement en char s'explique par une double influence de la température. Premièrement, l'augmentation de la température favorise la consommation du char via les réactions de gazéification par le H₂O et le CO₂ produits lors de la pyrolyse. Deuxièmement, l'augmentation de la température de pyrolyse a un effet direct sur le rendement massique du char en modifiant sa composition. En effet, lorsque la température augmente, le carbone s'ordonne et certaines fonctions chimiques contenant majoritairement de l'oxygène et

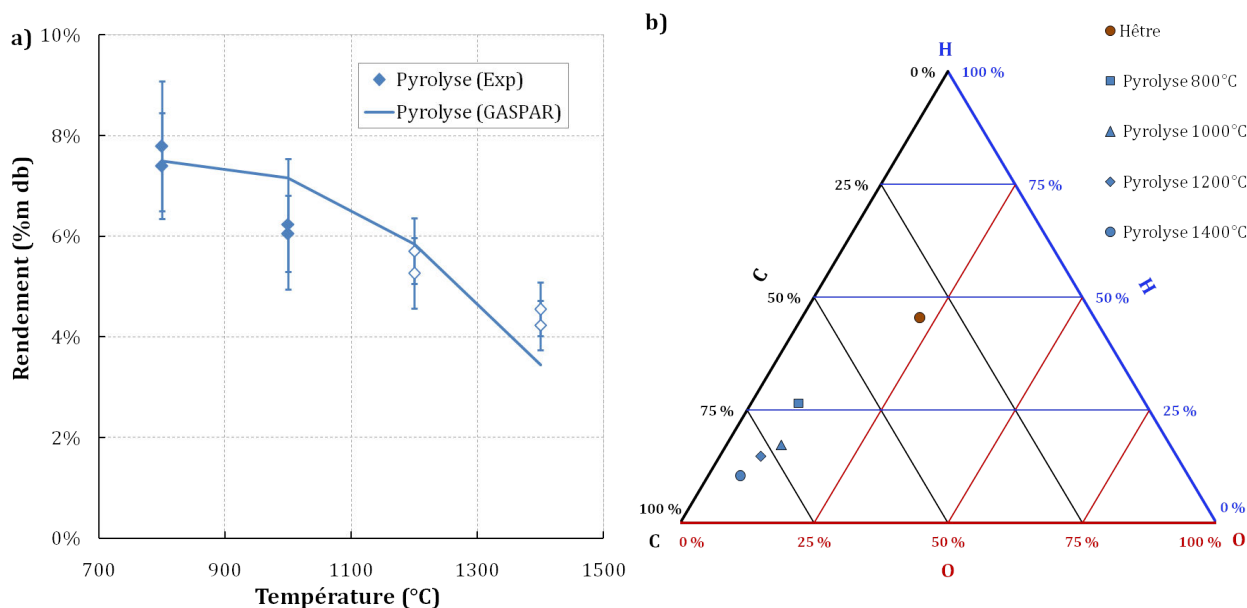


FIGURE 4.2 – Rendements massiques a) et compositions molaires hors cendres en C, H et O b) des chars obtenus lors de la pyrolyse entre 800 et 1400 °C

de l'hydrogène réagissent pour former des gaz ou des goudrons (Marsh et Rodríguez-Reinoso 2006, Zhu et Sheng 2010). Nous pouvons observer une conséquence de ce phénomène sur la figure 4.2 b) avec l'évolution de la composition molaire du char en C, H et O en fonction de la température. La fraction molaire du carbone dans le char passe de 64,5 à 83,6 % lorsque la température augmente de 800 à 1400 °C alors que la fraction en hydrogène diminue de 27 à 10 % et celle en oxygène diminue plus légèrement de 10,3 à 6,1 %. Ces compositions de char sont cohérentes avec ce qu'avaient observé Chen (2009) et Septien (2011).

Étant donné que dans GASPAR la réaction de pyrolyse est identique pour toutes les conditions, la diminution du rendement en char calculée est due uniquement aux réactions de gazéification. Les paramètres cinétiques de ces réactions ont été optimisés en partie à partir de ces résultats expérimentaux. Les résultats de simulation ainsi obtenus sont tout à fait satisfaisants. D'après le modèle, à 1400 °C, 65 % de la consommation du char est due à la gazéification par la vapeur d'eau et 35 % à la gazéification par le CO₂. On note que le modèle ne prend pas en compte l'influence de la température sur la composition du char puisque il est supposé n'être composé que de carbone pur. Cependant, les rendements en char étant relativement faibles et la quantité de carbone dans le char élevée, les erreurs induites par cette hypothèse sont faibles.

4.1.3 Rendement en espèces gazeuses lors de la pyrolyse

La figure 4.3 rassemble les rendements molaires en H₂, CO, H₂O, CO₂, CH₄, C₂H₂, C₂H₄, C₂H₆ et C₆H₆ obtenus lors de la pyrolyse de particules de hêtre entre 800 et 1400 °C.

Pour une augmentation de la température de 800 à 1400 °C, les rendements en H₂ et en CO augmentent respectivement de 5 à 27,6 mol.kg⁻¹ daf et de 14,3 à 23,6 mol.kg⁻¹ daf alors que le rendement en H₂O diminue de 10,3 à 3,9 mol.kg⁻¹ daf. Le rendement en CO₂ augmente

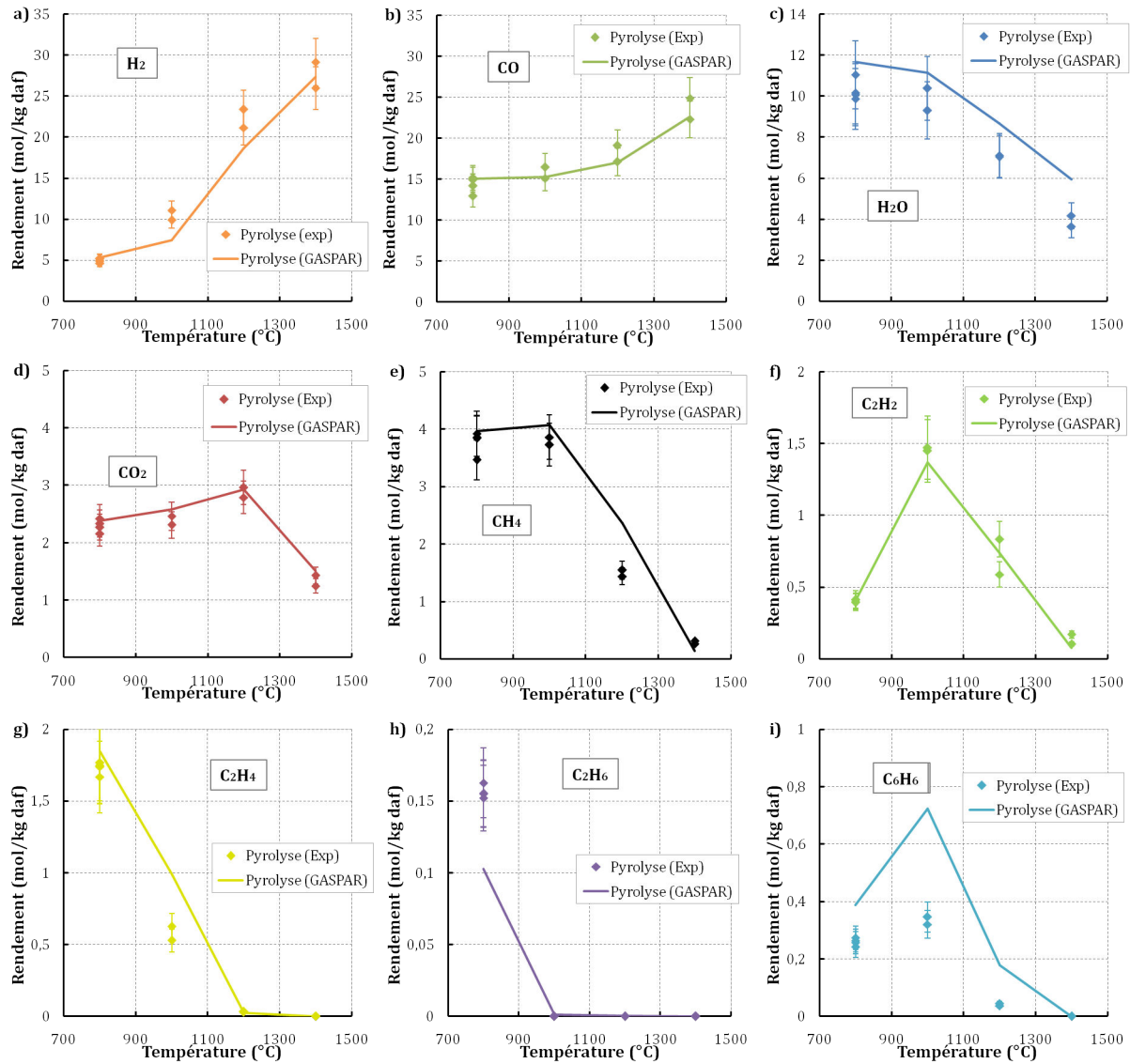


FIGURE 4.3 – Rendements molaires en H₂ a), CO b), H₂O c), CO₂ d), CH₄ e), C₂H₂ f), C₂H₄ g), C₂H₆ h) et C₆H₆ i) lors de la pyrolyse de particules de hêtre entre 800 et 1400 °C (symboles : expériences, lignes : modélisation)

légèrement de 2,3 à 2,9 mol.kg⁻¹ daf entre 800 et 1200 °C, puis diminue pour atteindre 1,3 mol.kg⁻¹ daf à 1400 °C. Le rendement en CH₄ est stable à environ 3,8 mol.kg⁻¹ daf entre 800 et 1000 °C, puis il décroît pour atteindre 0,3 mol.kg⁻¹ daf à 1400 °C. Les rendements en C₂H₂ et en C₆H₆ suivent une évolution similaire et atteignent un maximum de production à 1000 °C. Ils augmentent respectivement de 0,4 à 1,5 mol.kg⁻¹ daf et de 0,26 à 0,33 mol.kg⁻¹ daf entre 800 et 1000 °C, puis ils diminuent jusqu'à respectivement 0,13 et 0 mol.kg⁻¹ daf à 1400 °C. Les rendements en C₂H₄ et C₂H₆ diminuent quand la température augmente et ces espèces ne sont plus détectées à partir de 1200 et 1000 °C respectivement. Le C₃H₈ a uniquement été quantifié à 800 °C avec un rendement de 0,08 mol.kg⁻¹ daf. Les résultats obtenus sont en accord avec ce que nous avons observé dans la littérature (Paragraphe 1.2.2).

Le modèle GASPAR permet de reproduire les rendements en H_2 , CO , CO_2 , CH_4 , C_2H_2 et C_2H_4 de manière très satisfaisante. On peut remarquer que l'évolution des rendements en H_2O et en C_6H_6 est bien reproduite mais que les valeurs sont trop élevées. Cela s'explique par les choix de modélisation au niveau de la réaction de pyrolyse. En effet, certains goudrons choisis pour représenter la totalité des goudrons se dégradent en C_6H_6 selon le modèle. Cette surestimation du C_6H_6 est donc due à la modélisation des goudrons produits lors de la pyrolyse. Cependant, ces écarts entre la modélisation et l'expérience restent minimes au vu des très bons résultats obtenus par ailleurs.

D'après la littérature, la dégradation thermique du méthane produit majoritairement des C_2 en passant par l'intermédiaire radicalaire CH^\bullet (Olsvik *et al.* 1995). Lorsque la température augmente, le C_2H_6 se dégrade principalement en C_2H_4 qui lui même produit du C_2H_2 tout en libérant du H_2 , comme le montre la figure 4.4.

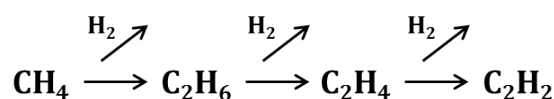


FIGURE 4.4 – Schéma simplifié de la dégradation thermique du CH_4

Ensuite le C_2H_2 réagit en majorité pour produire du C_6H_6 ainsi que des hydrocarbures polyaromatiques (Saggese *et al.* 2014). La dégradation du C_2H_6 et du C_2H_4 que nous observons à 1000 °C serait cohérente avec l'augmentation des rendements en C_2H_2 et en C_6H_6 . À partir de 1200 °C, le CH_4 se dégrade probablement en C_2 , et le C_2H_2 et le C_6H_6 sont consommés pour produire des hydrocarbures polyaromatiques qui sont des intermédiaires réactionnels responsables de la production de suies. Selon la simulation, 78 % du carbone présent dans les hydrocarbures légers et les goudrons à 800 °C est en effet converti en suies à 1400 °C.

Les réactions de dégradation thermique des hydrocarbures légers et polyaromatiques sont en grande partie responsables de l'augmentation du rendement en H_2 avec la température. La gazéification du char produit également du H_2 . Ainsi d'après le modèle, 3,3 mol.kg⁻¹ daf de H_2 sont produits par la gazéification du char avec la vapeur d'eau à 1400 °C. Enfin, la réaction de gaz à l'eau est connue comme étant primordiale parmi les réactions en phase gaz. Afin de vérifier son influence, le quotient de réaction expérimental et la constante d'équilibre de la réaction de gaz à l'eau sont présentés sur la figure 4.5 en fonction de la température.

La réaction de gaz à l'eau atteint l'équilibre thermodynamique à partir de 1200 °C. Cela signifie qu'à partir de cette température les compositions en CO , CO_2 , H_2 et H_2O sont fixées par l'équilibre de la réaction de gaz à l'eau. Il est cependant intéressant de noter que l'équilibre thermodynamique n'est pas atteint pour la totalité du système réactif comme le montrent les rendements molaires à 1400 °C en H_2 , CO , CO_2 , H_2O , CH_4 et C_2H_2 expérimentaux, simulés et à l'équilibre thermodynamique présentés sur la figure 4.6. Les rendements massiques en carbone solide simulé (char et suies) et à l'équilibre thermodynamique sont aussi présentés.

On constate que l'équilibre thermodynamique n'est pas atteint, que ce soit pour les hydrocarbures légers ou le carbone solide produit. L'approche équilibre thermodynamique ne permet donc pas de bien modéliser les rendements. Au contraire, le modèle GASPAR est beaucoup plus précis.

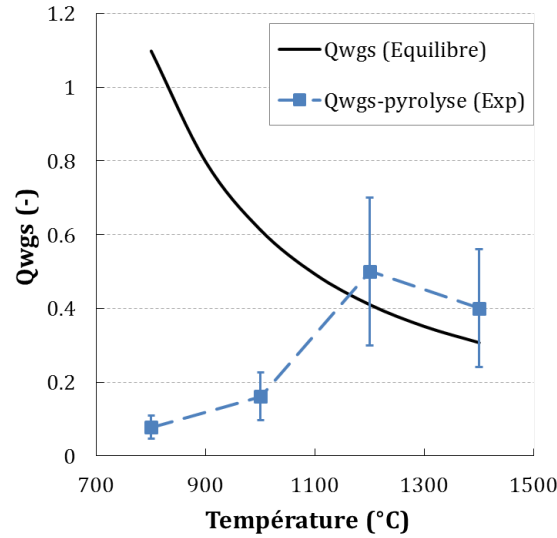


FIGURE 4.5 – Quotient de réaction expérimental et constante d'équilibre de la réaction de gaz à l'eau en fonction de la température en conditions de pyrolyse

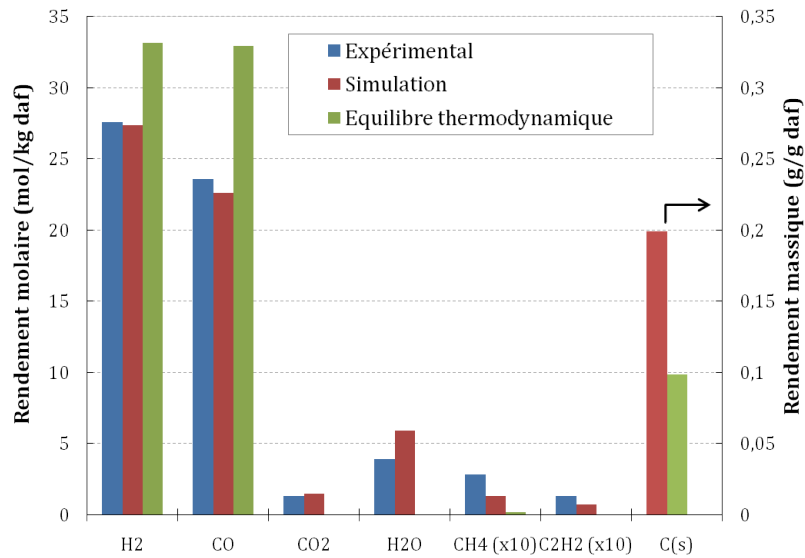


FIGURE 4.6 – Rendements molaires en H₂, CO, CO₂, H₂O, CH₄ et C₂H₂ et rendement massique en carbone solide mesurés expérimentalement et calculés avec le modèle et à l'équilibre thermodynamique à 1400 °C

4.1.4 Rendements en goudrons + suies en pyrolyse

Les rendements de certains goudrons ont été mesurés à 800 °C et les résultats ont été présentés précédemment dans le tableau 3.10 avec les rendements obtenus par Zhang *et al.* (2010) pour la pyrolyse de cyprès hinoki à la même température. Les principaux goudrons analysés sont le naphtalène, le toluène, le phénol, l'indène et le styrène. À plus haute température les quantités de goudrons produites étaient trop faibles pour être prélevées, analysées et quanti-

fiées. Nous avons tout de même pu observer que la production de goudrons diminue lorsque la température augmente. Pour les suies, nous avons observé l'état du filtre situé après le pot de récupération du char. Après chaque essai, la couche de suies éventuellement formée a été récupérée et pesée. Étant donné que seule une partie du flux de gaz est prélevé et qu'une partie des suies se dépose sur le char et les parois des conduites avant d'arriver au filtre, nous n'avons pas pu mesurer de rendement en suies. Cependant la masse de suies échantillonnée nous fournit une indication sur les quantités de suies produites. Le tableau 4.1 présente qualitativement la production de suies lors de la pyrolyse de particules de hêtre entre 800 et 1400 °C.

Température (°C)	800	1000	1200	1400
Observation des suies	0	+	+++	+++

0 : pas de suies observées

+: petite quantité de suies observée (non échantillonnable)

++ : quantité de suies observée moyenne ($m_{\text{suies}} < 300 \text{ mg}$)

+++ : quantité de suies observée importante ($m_{\text{suies}} > 300 \text{ mg}$)

Tableau 4.1 – Observation qualitative de la production de suies lors de la pyrolyse de particules de hêtre entre 800 et 1400 °C (pour une masse de biomasse injectée de 50 à 70 g)

Des suies sont observées à partir de 1000 °C mais en très faible quantité, et c'est à 1200 et 1400 °C que les quantités de suies les plus importantes ont été recueillies. Ces observations sont conformes avec les résultats de la littérature, comme l'étude de Zhang *et al.* (2010) qui est la plus complète concernant la production de suies et de goudrons lors de la pyrolyse de biomasse.

La figure 4.7 présente la conversion du carbone de la biomasse en goudrons + suies calculée à partir des résultats expérimentaux et avec GASPARG en fonction de la température de pyrolyse.

La conversion du carbone de la biomasse en goudrons calculée par GASPARG chute lorsque la température augmente et atteint 0,5 %m à 1400 °C. La conversion du carbone en suies est nulle à 800 °C et augmente très rapidement entre 1000 et 1200 °C pour atteindre 33 %m à 1400 °C. Ces évolutions sont tout à fait cohérentes avec les observations expérimentales. La conversion globale du carbone de la biomasse en goudrons + suies calculée avec GASPARG sous-estime les résultats expérimentaux à 800 et 1000 °C mais représente bien leur évolution. Cette sous-estimation est encore une fois liée au choix des goudrons modèles qui, selon le modèle, se dégradent en C₆H₆, qui est considéré comme un gaz.

Les résultats obtenus en pyrolyse serviront de référence pour la suite de ce chapitre.

4.2 Étude de l'influence de l'ajout de H₂O

L'influence de l'ajout de H₂O a été étudiée entre 800 et 1400 °C avec une quantité de vapeur d'eau en entrée de 0,55 g.g⁻¹ db, soit 30,6 mol.kg⁻¹ daf. La fraction volumique de H₂O en entrée de réacteur varie entre 3,3 et 5,1 % en fonction des conditions opératoires. Les rendements en produits de pyrolyse ont été mesurés et ces essais ont été simulés avec GASPARG.

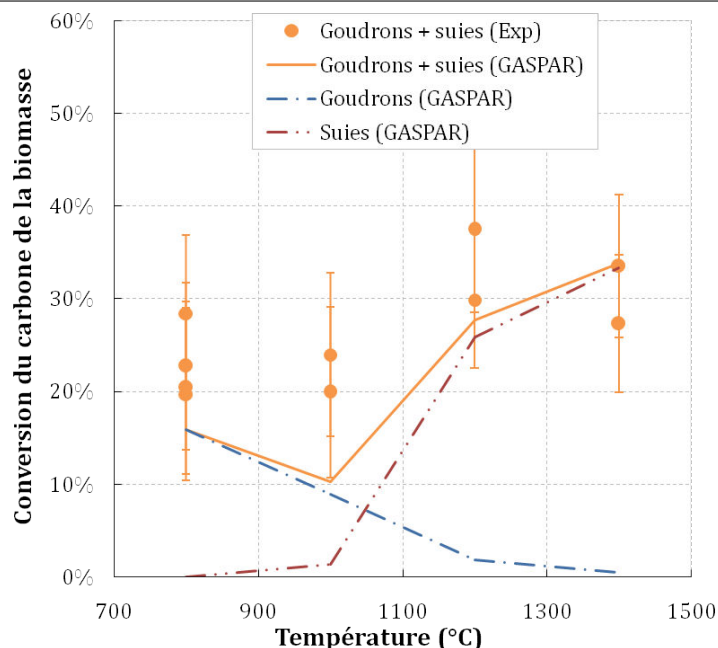


FIGURE 4.7 – Conversion du carbone de la biomasse en suies + goudrons issue des expériences (symboles) et simulée (lignes) en pyrolyse

4.2.1 Rendements globaux en char, gaz, goudrons + suies

Les rendements en char, gaz et goudrons + suies provenant de la biomasse, avec ajout de H₂O entre 800 et 1400 °C sont présentés dans la figure 4.8. Le rendement en gaz ne prend en compte que le gaz provenant de la biomasse. Il est calculé en soustrayant la masse de H₂O ajoutée en entrée du réacteur à la quantité totale de gaz mesurée en sortie du four à chute. Les barres d'erreur représentent l'étendue des rendements mesurés expérimentalement. Les résultats obtenus en pyrolyse y sont présentés à titre de comparaison.

Le rendement en gaz est stable entre 800 à 1000 °C et égal à 0,82 g.g⁻¹ db environ, puis il augmente pour atteindre 0,98 g.g⁻¹ db à 1400 °C, alors que le rendement en char diminue de 0,075 à 0,004 g.g⁻¹ db entre 800 et 1400 °C. La somme goudrons + suies est relativement constante de 800 à 1000 °C, puis elle diminue entre 1000 et 1200 °C et atteint 0,107 g.g⁻¹ db à 1400 °C. Comparés aux résultats obtenus en pyrolyse, ces résultats montrent que l'ajout de H₂O augmente la production de gaz à partir de 1200 °C et diminue la production de goudrons + suies et de char à partir de cette même température. Afin de mieux comprendre l'influence de l'ajout de H₂O, les résultats concernant chaque famille de produits de gazéification sont détaillés dans les sections suivantes.

4.2.2 Rendement et composition du char : influence de l'ajout de H₂O

La figure 4.9 a) présente le rendement en char produit lors de la pyrolyse et avec ajout de H₂O en fonction de la température.

Quelles que soient les conditions, le rendement en char diminue lorsque la température

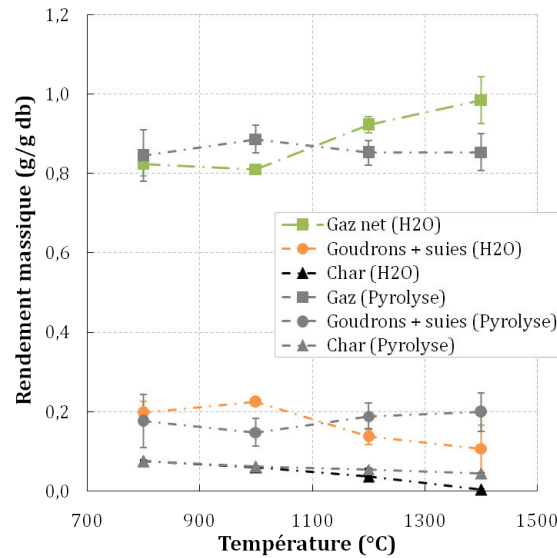


FIGURE 4.8 – Rendements massiques globaux en gaz, char et goudrons + suies issus de la biomasse lors de la pyrolyse et avec ajout de H₂O, entre 800 et 1400 °C

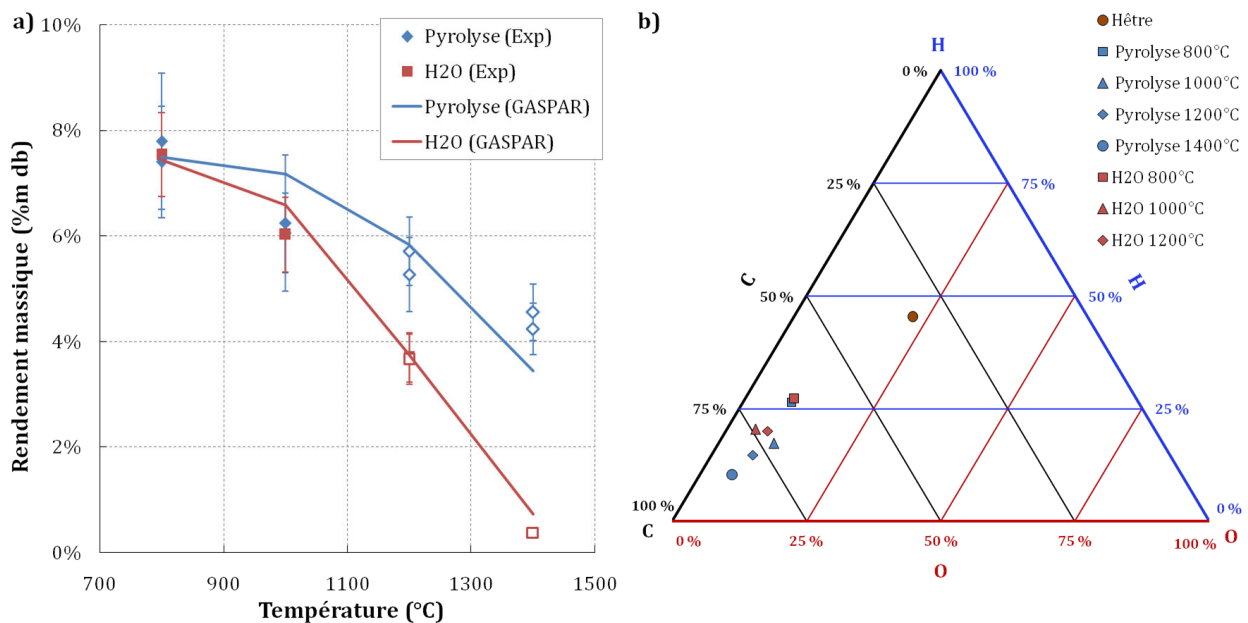


FIGURE 4.9 – Rendements massiques a) et composition molaire hors cendres en C, H et O b) des chars obtenus en pyrolyse et avec ajout de H₂O entre 800 et 1400 °C

augmente; cependant il diminue plus vite à partir de 1200 °C avec ajout de H₂O. Ainsi, en comparaison avec la pyrolyse, le rendement en char est divisé par 1,5 à 1200 °C et par 12 à 1400 °C avec l'ajout de H₂O et atteint alors 0,4 %m db. Cette diminution s'explique par les réactions de gazéification du char qui sont favorisées par l'ajout de H₂O dans le four à chute. Les paramètres cinétiques des réactions de gazéification utilisés dans GASPAR ont aussi été optimisés à partir de ces résultats expérimentaux. Les résultats de simulation permettent ainsi

de reproduire les rendements en char de manière satisfaisante. À 1400 °C, 79 % de la consommation du char est due à la réaction de gazéification du char par l'eau. On rappelle ici que ces cinétiques de gazéification sont des cinétiques apparentes. Elles prennent donc en compte les limitations par les transferts de matière éventuels et ne sont, a priori, pas extrapolables à d'autres conditions expérimentales.

La composition en C, H et O des chars est présentée dans la figure 4.9 b). Les chars produits à 1400 °C n'ont pas pu être analysés à cause de la trop faible quantité de char produite. Comme en pyrolyse, le char produit avec ajout de vapeur d'eau s'enrichit en carbone lorsque la température augmente de 800 à 1000 °C. À 800 et à 1000 °C la composition du char est à peu près identique à celle des chars de pyrolyse. Par contre, à 1200 °C le char est plus pauvre en carbone et plus riche en hydrogène.

4.2.3 Rendements en espèces gazeuses : influence de l'ajout de H₂O

La figure 4.10 rassemble les rendements molaires en H₂, CO, H₂O, CO₂, CH₄, C₂H₂, C₂H₄, C₂H₆ et C₆H₆ obtenus en pyrolyse et avec ajout de H₂O en fonction de la température.

Avec ajout de H₂O, les rendements en H₂ et CO augmentent avec la température et atteignent respectivement 39,1 et 25,9 mol.kg⁻¹ daf à 1400 °C. Le rendement en H₂O diminue de 38,1 à 26,7 mol.kg⁻¹ daf lorsque la température augmente de 800 à 1400 °C. La quantité de vapeur d'eau ajoutée en entrée de réacteur correspond à 30,6 mol.kg⁻¹ daf. Le rendement en CO₂ augmente de 2,5 à 7,3 mol.kg⁻¹ daf de 800 à 1200 °C, puis diminue à 1400 °C pour atteindre un rendement de 5,6 mol.kg⁻¹ daf. L'évolution des rendements des autres hydrocarbures est globalement identique à celle observée en pyrolyse. Les simulations permettent de reproduire les évolutions des rendements en gaz de manière très satisfaisante. Seuls les rendements en C₆H₆ restent largement surestimés mais le modèle reproduit bien l'évolution du rendement en fonction de la température.

L'ajout de H₂O augmente significativement les rendements en H₂ et CO₂ à partir de 1200 °C, et légèrement le rendement en CO à partir de 1400 °C. Par contre, il n'a que très peu d'influence sur les rendements des autres espèces analysées. On peut tout de même remarquer que par rapport aux résultats de pyrolyse, le rendement en C₂H₄ est plus faible à 1000 °C, le rendement en CH₄ est plus élevé à 1200 °C et le rendement en C₂H₂ est plus faible à 1200 °C. On observe aussi que le CH₄ et le C₂H₂ ne sont plus détectés à 1400 °C. Ces observations sont cohérentes avec les résultats de Zhang *et al.* (2010), Couhert *et al.* (2009) et Septien (2011) présentés dans la figure 1.23.

Discussion sur l'influence de l'ajout de H₂O sur les gaz majoritaires : CO, CO₂, H₂ et H₂O

D'après les observations précédentes, l'ajout de H₂O influence principalement les rendements en H₂, CO et en CO₂, et ce à partir de 1200 °C. Trois phénomènes permettent d'expliquer ces évolutions :

- la gazéification du char ;
- la consommation des goudrons et des suies ;
- la réaction de gaz à l'eau (sens direct et indirect).

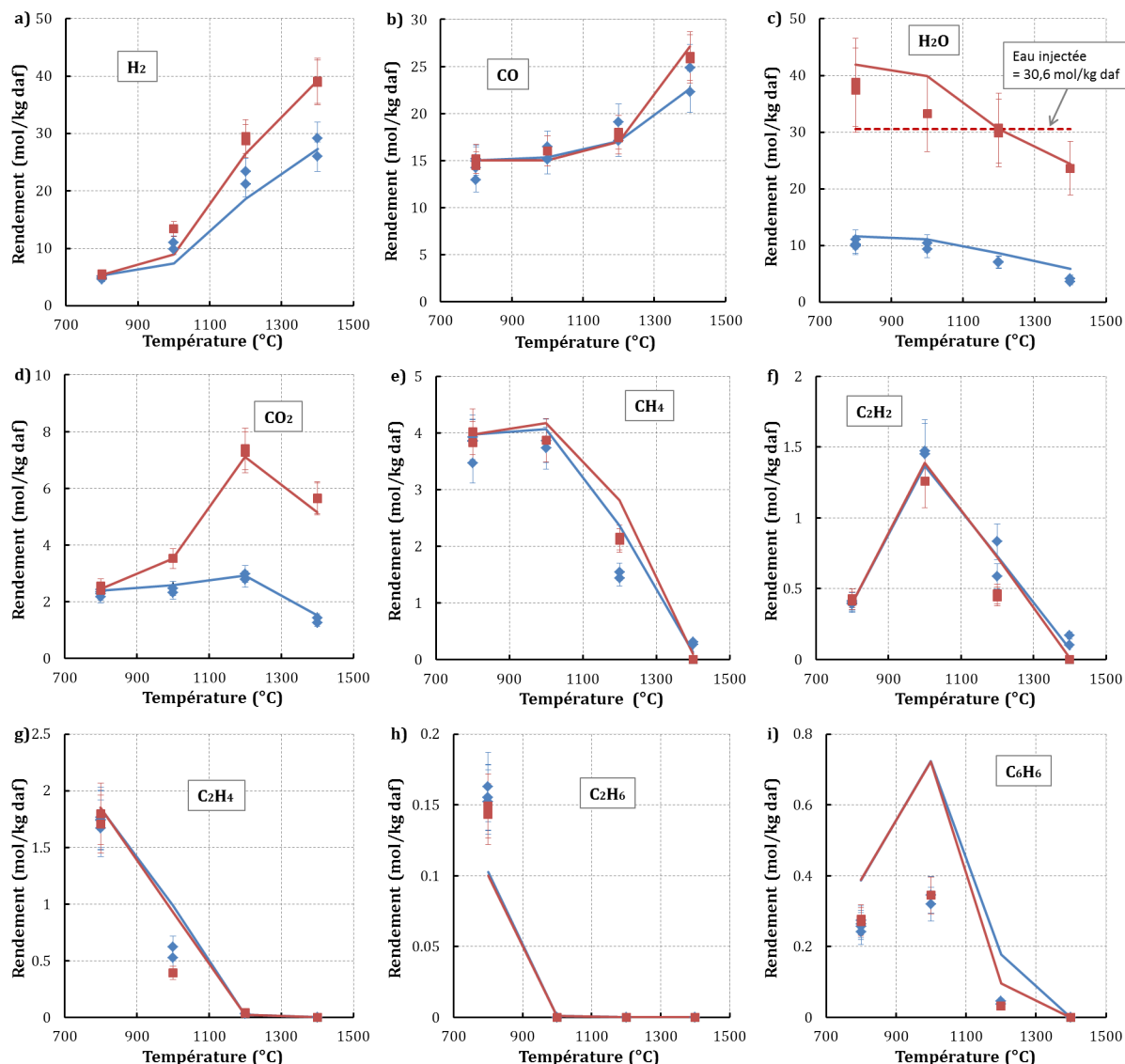


FIGURE 4.10 – Rendements molaires en H₂ a), CO b), H₂O c), CO₂ d), CH₄ e), C₂H₂ f), C₂H₄ g), C₂H₆ h) et C₆H₆ i) en pyrolyse (bleu) et avec ajout de H₂O (rouge) entre 800 et 1400 °C (symboles : expériences - lignes : modélisation)

Les deux premiers phénomènes induisent une augmentation de la quantité de carbone et d'hydrogène dans les gaz principaux (CO, CO₂, H₂, H₂O). D'après les résultats de simulation, la quantité de carbone supplémentaire dans CO + CO₂ avec ajout de vapeur d'eau à 1200 °C est de 4,0 mol.kg⁻¹ daf; 1,3 mol.kg⁻¹ daf viennent de la gazéification du char alors que 2,7 mol.kg⁻¹ daf viennent de la consommation des goudrons et des suies. À 1400 °C la quantité de carbone supplémentaire dans CO + CO₂ est de 6,7 mol.kg⁻¹ daf, dont 2,7 mol.kg⁻¹ daf viennent du char et 3,4 mol.kg⁻¹ daf de la consommation des goudrons et des suies, le reste venant des hydrocarbures légers.

La gazéification du char et la conversion des goudrons et des suies sont principalement producteurs de CO et de H₂, or le rendement en CO n'augmente pas à 1200 °C et assez peu à 1400 °C. Cela est dû en grande partie à la réaction de gaz à l'eau. La figure 4.11 présente le quotient de réaction expérimental avec ajout de H₂O et la constante d'équilibre de la réaction de gaz à l'eau en fonction de la température.

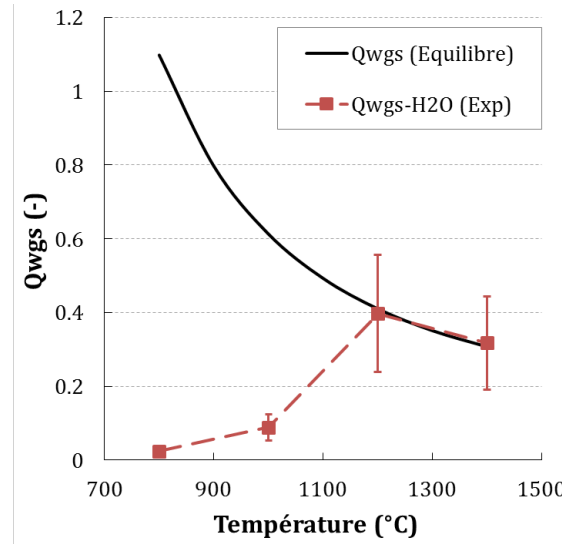


FIGURE 4.11 – Quotient de réaction expérimental avec ajout de H₂O et constante d'équilibre de la réaction de gaz à l'eau en fonction de la température

On constate que la réaction de gaz à l'eau est à l'équilibre à partir de 1200 °C dans ce réacteur. On peut noter que le modèle GASPARD indique aussi que l'équilibre est atteint en sortie de four à chute à ces deux températures. À partir de 1200 °C, c'est donc la réaction de gaz à l'eau qui contrôle la composition en H₂, CO, CO₂ et H₂O. Lorsqu'on ajoute de l'eau, l'équilibre de la réaction de gaz à l'eau est déplacé dans le sens de la production de CO₂ et de H₂, ce qui explique l'augmentation de leurs rendements à partir de 1200 °C. L'augmentation du rendement en CO observée à 1400 °C s'explique par la consommation du char et des goudrons dont nous avons discuté plus haut. Ce carbone supplémentaire fait que même à l'équilibre thermodynamique la production de CO est plus importante avec ajout de vapeur d'eau qu'en pyrolyse.

Discussion sur l'influence de l'ajout de H₂O sur le méthane

D'après nos observations expérimentales et d'après la littérature ((Zhang *et al.* 2010), (Septien 2011)), l'ajout de vapeur d'eau favorise la production de CH₄ entre 1000 et 1400 °C. Nous avons choisi de nous intéresser plus en détail à ce phénomène pour deux raisons : la première est que ce résultat est surprenant dans la mesure où l'on peut s'attendre à ce que l'ajout de H₂O favorise la consommation du CH₄ par reformage. La deuxième raison est liée au fait que le méthane est un produit indésirable pour la synthèse catalytique de biocarburant. Il est donc important de comprendre la raison de cette augmentation afin de l'éviter.

Dufour (2007) a lui aussi observé ce phénomène et d'après lui, l'ajout de vapeur d'eau déplace la réaction 4.1, vers la production de CH₄.



Nous avons utilisé les résultats du modèle et analysé les flux de production et de consommation du méthane pour tenter d'expliquer cette augmentation lors de l'ajout de H₂O. Les rendements du CH₄ en pyrolyse et avec ajout de vapeur d'eau à 1200 °C sont présentés dans la figure 4.12 le long du réacteur. L'analyse des flux de production et de consommation du méthane a été réalisée pour $z = 26$ cm (soit un temps de passage du gaz de 0,69 s). C'est en effet à cette distance que l'influence de l'ajout de vapeur d'eau est la plus grande sur le flux net de consommation du méthane. Tous les flux de production et de consommation du CH₄ ont été calculés mais seuls les plus importants sont représentés. Le flux dont la valeur est indiquée en gras est le flux de production nette de CH₄.

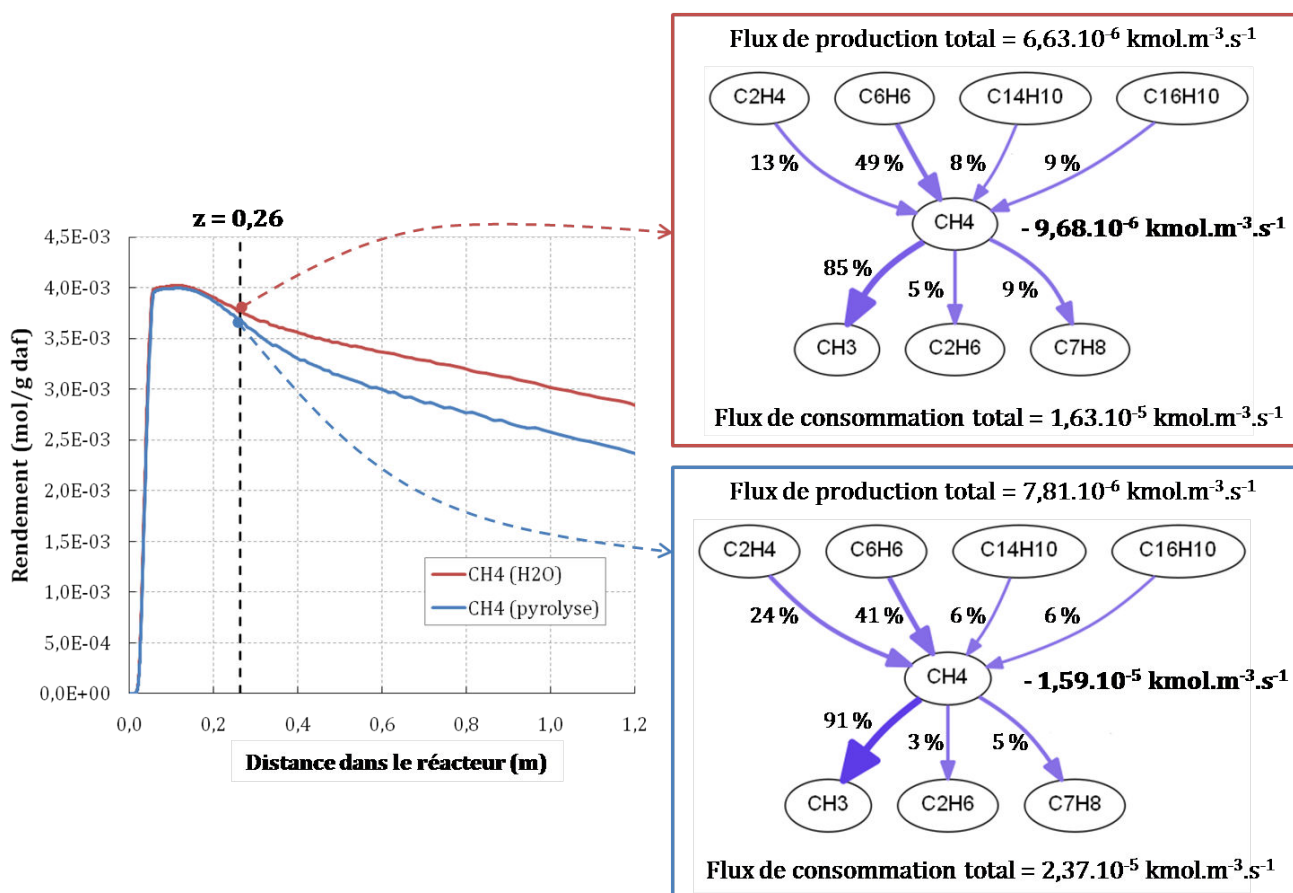


FIGURE 4.12 – Rendements en CH₄ en pyrolyse et avec ajout de H₂O à 1200 °C en fonction de la longueur du réacteur et analyse des flux de production et de consommation du méthane à $z = 26$ cm ($t_{\text{gaz}} = 0,69$ s)

À ce niveau du réacteur, le CH₄ est majoritairement produit par le C₂H₄, le C₆H₆, le C₁₄H₁₀ (phénanthrène) et le C₁₆H₁₀ (fluoranthène), et il est principalement converti en CH₃, en C₂H₆

et en C₇H₈, que ce soit en pyrolyse ou avec ajout de vapeur d'eau. On constate que le flux net de consommation du CH₄ est de $1,59.10^{-5}$ kmol.m⁻³.s⁻¹ en pyrolyse et de $9,68.10^{-6}$ kmol.m⁻³.s⁻¹ avec ajout de vapeur d'eau, ce qui correspond à une diminution de 39 %. Cela est dû en partie au fait que le flux de production est légèrement plus faible avec ajout de vapeur d'eau car le C₂H₄ produit alors moins de CH₄. Cependant l'explication principale est que le flux de consommation total diminue de 31 % avec l'ajout de vapeur d'eau. Cette diminution est due à une moindre transformation en CH₃. Les deux processus principaux impliqués dans cette conversion du CH₄ en CH₃ sont, dans l'ordre d'importance, la réaction 4.2 et la réaction 4.1.



Dans les conditions des essais avec ajout de H₂O, ces deux réactions sont significativement inhibées dans le sens direct. L'ajout de vapeur d'eau déplace en effet la réaction 4.1 dans le sens indirect. Nous avons aussi vu que le H₂ était plus produit, ce qui déplace la réaction 4.2 dans le sens de la production de CH₄. D'après le schéma cinétique de Ranzi *et al.* (2005) - que nous avons utilisé - c'est donc l'inhibition de ces deux réactions qui est responsable du rendement en CH₄ plus élevé lors de l'ajout de vapeur d'eau.

4.2.4 Rendements en goudrons et en suies : influence de l'ajout de H₂O

Aucune quantification des goudrons n'a été effectuée lors des essais avec ajout de H₂O. Les observations expérimentales de la production de suies sont données dans le tableau 4.2.

Température (°C)	800	1000	1200	1400
Observation des suies	0	+	+++	++

0 : pas de suies observées

+: petite quantité de suies observée (non échantillonnable)

++ : quantité de suies observée moyenne ($m_{\text{suies}} < 300$ mg)

+++ : quantité de suies observée importante ($m_{\text{suies}} > 300$ mg)

Tableau 4.2 – Observation qualitative de la production de suies avec ajout de H₂O entre 800 et 1400 °C (pour une masse de biomasse injectée de 50 à 70 g)

Il semble que la production de suies soit plus faible avec ajout de H₂O à 1400 °C qu'en pyrolyse. Aux autres températures nous n'avons pas observé d'influence significative de l'ajout de H₂O. La figure 4.13 présente la conversion du carbone en goudrons + suies issue des résultats expérimentaux et de la simulation avec ajout de H₂O en fonction de la température. Les taux de conversion du carbone en goudrons et en suies, calculés avec GASPARG, sont aussi présentés.

La conversion du carbone en goudrons + suies déterminée expérimentalement semble être stable entre 800 et 1000 °C, autour de 0,2 g.g⁻¹, puis augmenter à 1200 °C et rester stable entre 1200 et 1400 °C, autour de 0,25 g.g⁻¹. Cependant l'incertitude de mesure est trop importante pour assurer que ces tendances soient significatives. Comme en pyrolyse, la conversion du carbone en goudrons calculée avec GASPARG diminue lorsque la température augmente et elle est presque nulle à 1200 °C. À l'inverse la conversion du carbone en suies est quasiment nulle à 800 et 1000 °C puis elle augmente fortement entre 1000 et 1200 °C et reste relativement stable

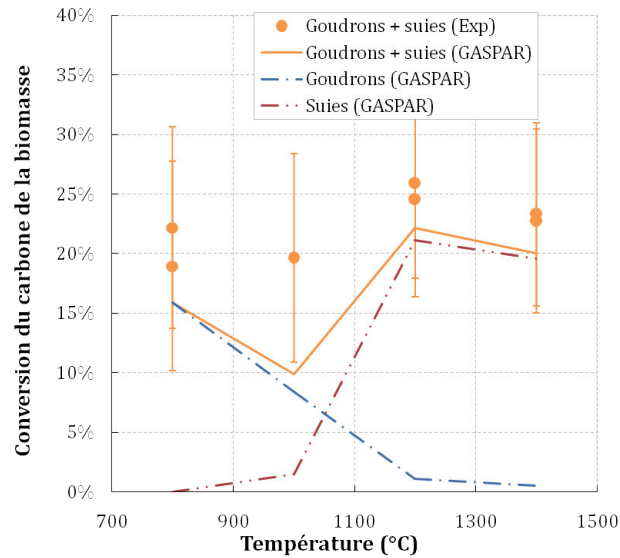


FIGURE 4.13 – Conversion du carbone en goudrons + suies issue des expériences (symboles) et simulée (lignes) avec ajout de H₂O en fonction de la température

entre 1200 et 1400 °C. Les résultats de simulation sous-estiment généralement la conversion du carbone en goudrons + suies, tout particulièrement à 1000 °C.

Pour comprendre l'influence de la vapeur d'eau sur les rendements en goudrons et en suies, nous avons utilisé le modèle GASPAR. La figure 4.14 présente les rendements massiques en suies et en goudrons calculés avec le modèle en pyrolyse et avec ajout de H₂O.

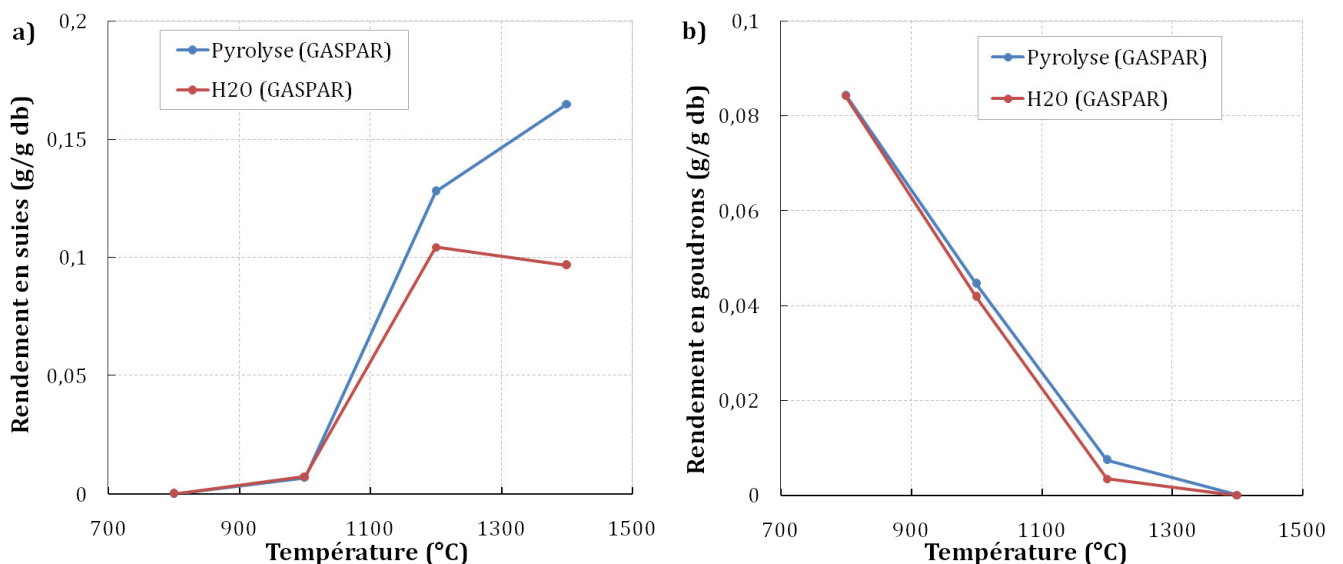


FIGURE 4.14 – Rendements massiques en suies a) et en goudrons b) simulés avec GASPAR en pyrolyse et avec ajout de H₂O

D'après le modèle, l'ajout de H₂O n'influence pas le rendement en goudrons à 800 °C, mais le diminue à 1000 et 1200 °C. Le rendement en suies diminue nettement à partir de 1200 °C avec ajout de vapeur d'eau. Comme nous l'avons vu précédemment, la gazéification des suies n'est pas prise en compte dans le modèle GASPARE. La diminution du rendement en suies dans le modèle est donc due à la consommation des précurseurs de suies que sont les goudrons. La consommation des goudrons à partir de 1200 °C est certainement due à des réactions de reformage. Cela diminue la polymérisation des suies en hydrocarbures poly-aromatiques puis en suies. Les évolutions des rendements en goudrons et en suies calculées avec GASPARE sont tout à fait cohérentes avec la littérature (Zhang *et al.* 2010) et avec les observations expérimentales de la production de suies.

4.3 Étude de l'influence de l'ajout de CO₂

L'influence de l'ajout de 0,87 g.g⁻¹ db de CO₂ a été étudiée entre 800 et 1400 °C. La fraction volumique de CO₂ en entrée varie entre 2,1 et 3,3 %. Comme pour l'étude de l'influence de l'ajout de H₂O, les rendements globaux des familles de produits de gazéification sont présentés, puis chacune d'entre elle est caractérisée en détail. L'influence de l'ajout de CO₂ est finalement discutée à l'aide des résultats de simulation.

4.3.1 Rendements globaux en char, gaz, goudrons + suies

Les rendements en char, gaz et goudrons + suies provenant de la biomasse avec ajout de CO₂ entre 800 et 1400 °C sont présentés dans la figure 4.15. Les résultats obtenus en pyrolyse y sont présentés à titre de comparaison. Le rendement en gaz ne prend en compte que le gaz provenant de la biomasse. Il est calculé en soustrayant la masse de CO₂ ajoutée en entrée à la quantité totale de gaz mesurée en sortie du four à chute. Les barres d'erreur représentent l'étendue des rendements mesurés expérimentalement.

Le rendement en gaz produit augmente légèrement, de 0,83 à 0,89 g.g⁻¹ db, entre 800 et 1400 °C, alors que le rendement en char diminue de 0,075 à 0,014 g.g⁻¹ db. Le rendement en goudrons + suies reste stable aux alentours de 0,14 - 0,16 g.g⁻¹ db sur toute la plage de température. La comparaison de ces résultats avec ceux obtenus en pyrolyse nous indique que l'ajout de CO₂ diminue le rendement en char et en goudrons à partir de 1200 °C et augmente le rendement en gaz. Toutefois, les différences de rendements pour les gaz et les goudrons + suies restent dans les barres d'erreur expérimentales.

4.3.2 Rendement et composition du char : influence de l'ajout de CO₂

La figure 4.16 a) présente le rendement en char en fonction de la température en pyrolyse et avec ajout de CO₂.

Le rendement en char diminue quand la température augmente et l'ajout de CO₂ améliore considérablement la consommation du char à partir de 1200 °C par rapport aux essais de pyrolyse. Le rendement en char est ainsi divisé par 1,3 à 1200 °C et par 3,1 à 1400 °C quand du CO₂ est ajouté. Cela s'explique par les réactions de gazéification du char qui sont favorisées par l'ajout de CO₂ dans le four à chute. Les paramètres cinétiques des réactions de gazéification utilisés dans GASPARE ont aussi été optimisés à partir de ces résultats expérimentaux. Les

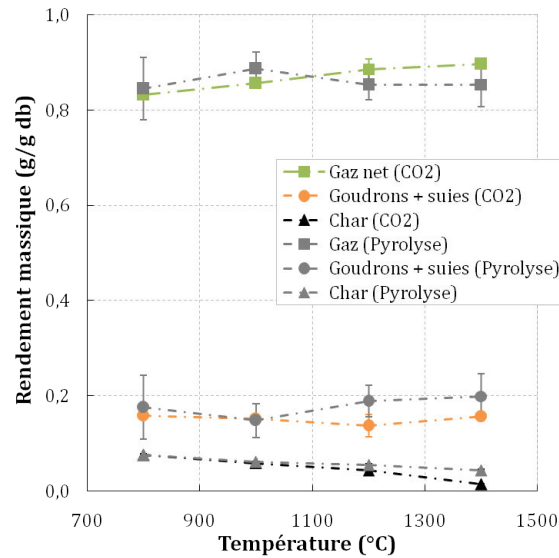


FIGURE 4.15 – Rendements massiques globaux en gaz, char et goudrons + suies issus de la biomasse lors de la pyrolyse et avec ajout de CO₂ entre 800 et 1400 °C

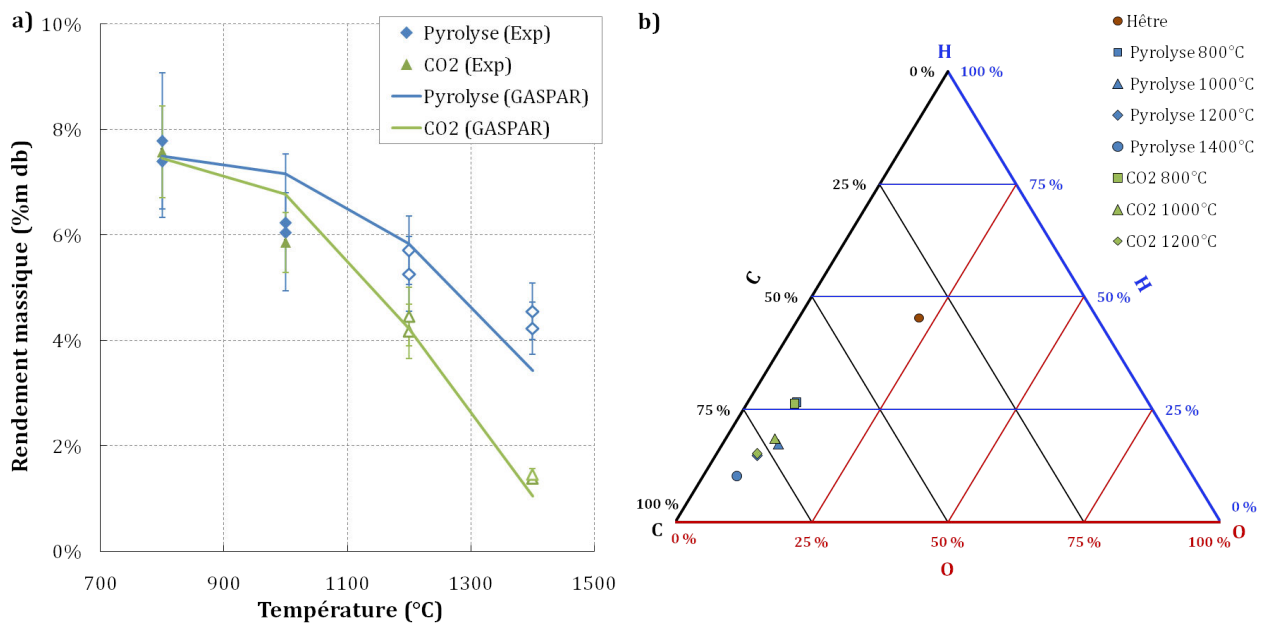


FIGURE 4.16 – Rendements massiques a) et composition molaire hors cendres en C, H et O b) des chars obtenus en pyrolyse et avec ajout de CO₂ entre 800 et 1400 °C

résultats de simulation permettent ainsi de reproduire les rendements en char de manière satisfaisante. D'après le modèle, à 1400 °C, 50 % du char a été gazéifié par le H₂O et 50 % par le CO₂.

La composition en C, H et O des chars produits est présentée dans la figure 4.16 b). La composition des chars produits à 1400 °C n'a pas pu être mesurée à cause de la trop faible quantité de char produite. L'ajout de CO₂ n'a pas d'influence sur la composition du char à 800,

4.3.3 Rendements en espèces gazeuses : influence de l'ajout de CO₂

La figure 4.17 rassemble les rendements molaires en H₂, CO, H₂O, CO₂, CH₄, C₂H₂, C₂H₄, C₂H₆ et C₆H₆ obtenus lors de la pyrolyse et avec ajout de CO₂ en fonction de la température.

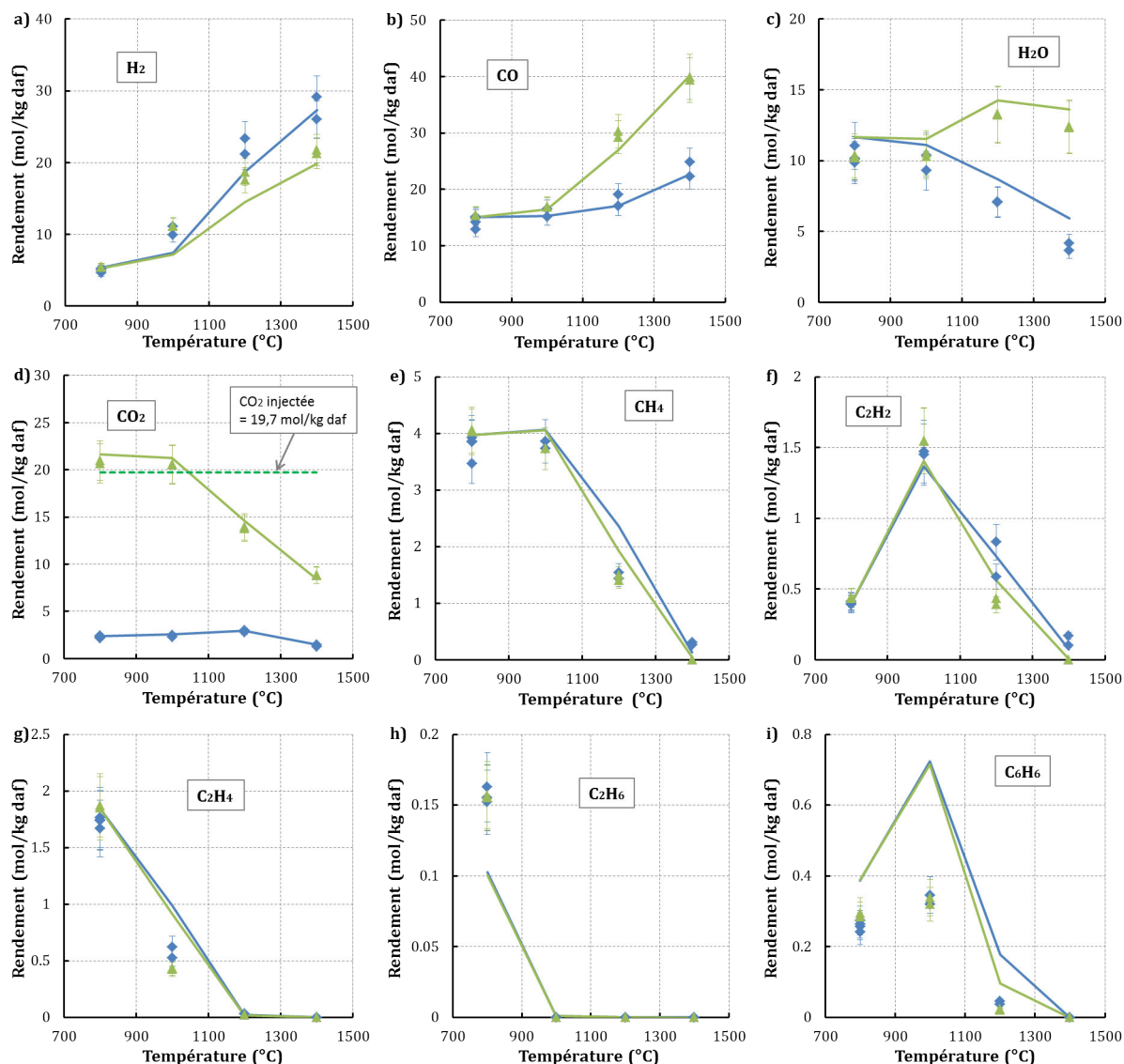


FIGURE 4.17 – Rendements molaires en H₂ a), CO b), H₂O c), CO₂ d), CH₄ e), C₂H₂ f), C₂H₄ g), C₂H₆ h) et C₆H₆ i) lors de la pyrolyse (bleu) et avec ajout de CO₂ (vert) entre 800 et 1400 °C (symboles : expériences, lignes : modélisation)

Lorsque du CO₂ est ajouté, les rendements en H₂ et CO augmentent avec la température pour atteindre respectivement 21,5 et 39,6 mol.kg⁻¹ daf. Le rendement en H₂O est stable entre 800 et 1000 °C (~ 10,3 mol.kg⁻¹ daf), puis il augmente entre 1000 et 1200 °C, et diminue légèrement à 1400 °C (~ 12,4 mol.kg⁻¹ daf). Le rendement en CO₂ est stable entre 800 et 1000 °C

à 20,7 mol.kg⁻¹ daf, puis il diminue et atteint 8,8 mol.kg⁻¹ daf à 1400 °C. La quantité de CO₂ ajouté en entrée du four à chute correspond à 19,7 mol.kg⁻¹ daf, donc du CO₂ supplémentaire est produit par la dévolatilisation de la biomasse entre 800 et 1000 °C, alors qu'entre 1200 et 1400 °C, le CO₂ est globalement consommé. Les rendements des hydrocarbures suivent des évolutions identiques à celles observées en pyrolyse et avec ajout de H₂O.

Par rapport à la pyrolyse, l'ajout de CO₂ augmente les rendements en CO et en H₂O, et diminue le rendement en H₂ à partir de 1200 °C. Les rendements en hydrocarbures légers sont très peu influencés et seuls les rendements en C₂H₂ et en C₂H₄ diminuent légèrement, respectivement à partir de 1200 °C et 1000 °C avec ajout de CO₂.

Les résultats de simulation permettent de reproduire de manière très satisfaisante l'influence de l'ajout de CO₂ sur les rendements en gaz mesurés, à part pour le C₆H₆ qui est ici encore surestimé.

À l'instar de l'ajout de H₂O, l'ajout de CO₂ n'influence significativement que les rendements des espèces impliquées dans la réaction de gaz à l'eau. Ainsi, avec l'ajout de CO₂ et en comparaison avec la pyrolyse, la quantité de carbone issue de la biomasse convertie en CO et CO₂ augmente de 3,4 mol.kg⁻¹ daf à 1200 °C dont 0,8 mol.kg⁻¹ daf viennent du char et 1,8 mol.kg⁻¹ daf viennent des goudrons et des suies. À 1400 °C, 4,2 mol.kg⁻¹ daf de carbone issu de la biomasse est converti en CO et CO₂, pour 2,0 mol.kg⁻¹ daf venant du char et 1,6 mol.kg⁻¹ daf venant des goudrons et des suies. Tout comme en pyrolyse et avec ajout de vapeur d'eau, la réaction de gaz à l'eau joue un rôle prépondérant à partir de 1200 °C. La figure 4.18 présente le quotient de réaction expérimental avec l'ajout de CO₂ et la constante d'équilibre de la réaction de gaz à l'eau en fonction de la température.

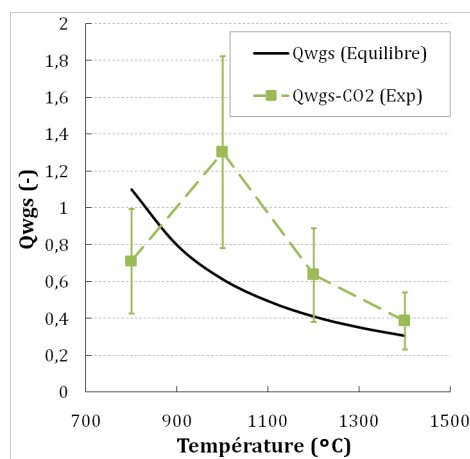


FIGURE 4.18 – Quotient de réaction expérimental avec l'ajout de CO₂ et constante d'équilibre de la réaction de gaz à l'eau en fonction de la température

On constate que, de même qu'en pyrolyse ou avec ajout de H₂O, la réaction de gaz à l'eau s'approche de l'équilibre à partir de 1200 °C. L'ajout de CO₂ déplace l'équilibre de la réaction vers la production de CO et de H₂O et la consommation de H₂, ce qui correspond aux tendances observées expérimentalement à partir de 1200 °C. La gazéification du char et la consommation

des goudrons et des suies produisent aussi du CO et du H₂ supplémentaire.

4.3.4 Rendement en goudrons et en suies : influence de l'ajout de CO₂

De même que pour les essais avec ajout de H₂O, les goudrons n'ont pas été quantifiés avec ajout de CO₂. L'observation expérimentale de la production de suies est présentée dans le tableau 4.3.

Température (°C)	800	1000	1200	1400
Observation des suies	0	+	+++	++

0 : pas de suies observées

+: petite quantité de suies observée (non échantillonnable)

++ : quantité de suies observée moyenne ($m_{\text{suies}} < 300$ mg)

+++ : quantité de suies observée importante ($m_{\text{suies}} > 300$ mg)

Tableau 4.3 – Observation qualitative de la production de suies avec ajout de CO₂ entre 800 et 1400 °C (pour une masse de biomasse injectée de 50 à 70 g)

Comme avec l'ajout de H₂O, l'ajout de CO₂ semble diminuer la production de suies à 1400 °C et ne pas avoir d'influence à plus basse température. La figure 4.19 présente la conversion du carbone de la biomasse en goudrons + suies issue des résultats expérimentaux et de la simulation en fonction de la température avec ajout de CO₂. Les taux de conversion du carbone en goudrons et en suies, calculés avec GASPARG, sont aussi présentés.

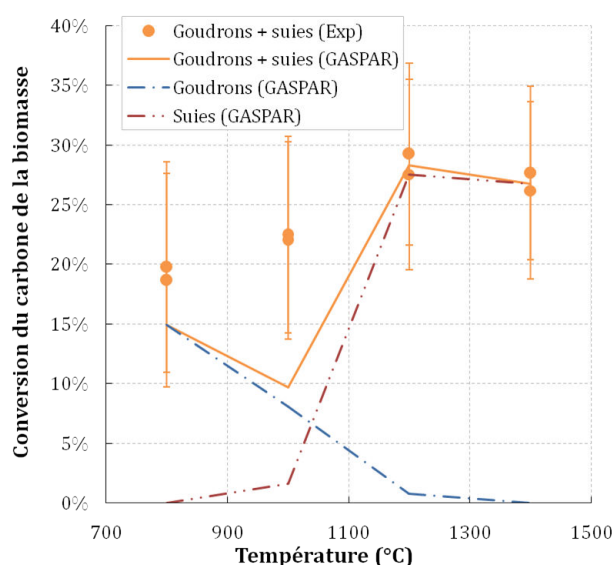


FIGURE 4.19 – Conversion du carbone de la biomasse en goudrons + suies issue des expériences (symboles) et simulée (lignes) avec ajout de CO₂ en fonction de la température

La conversion du carbone de la biomasse en goudrons + suies augmente de 19 à 29 % entre 800 et 1200 °C, pour ensuite se stabiliser entre 1200 et 1400 °C. L'incertitude sur ces valeurs

est cependant trop élevée pour assurer que ces tendances soient significatives. De même qu'en pyrolyse ou avec ajout de H₂O, la conversion du carbone en goudrons calculée avec GASPARG diminue lorsque la température augmente et est presque nulle à partir de 1200 °C. Toujours selon les résultats de simulation GASPARG, les suies sont produites à partir de 1000 °C, et leur rendement augmente fortement entre 1000 et 1200 °C pour se stabiliser entre 1200 et 1400 °C à un taux de conversion du carbone de 27 %. Les résultats de simulation sont cohérents avec les observations expérimentales et permettent de reproduire les taux de conversion du carbone en goudrons + suies à part à 1000 °C où ils sont largement sous-estimés.

Les rendements en goudrons et en suies prédits par GASPARG en pyrolyse et avec ajout de CO₂ sont donnés dans la figure 4.20.

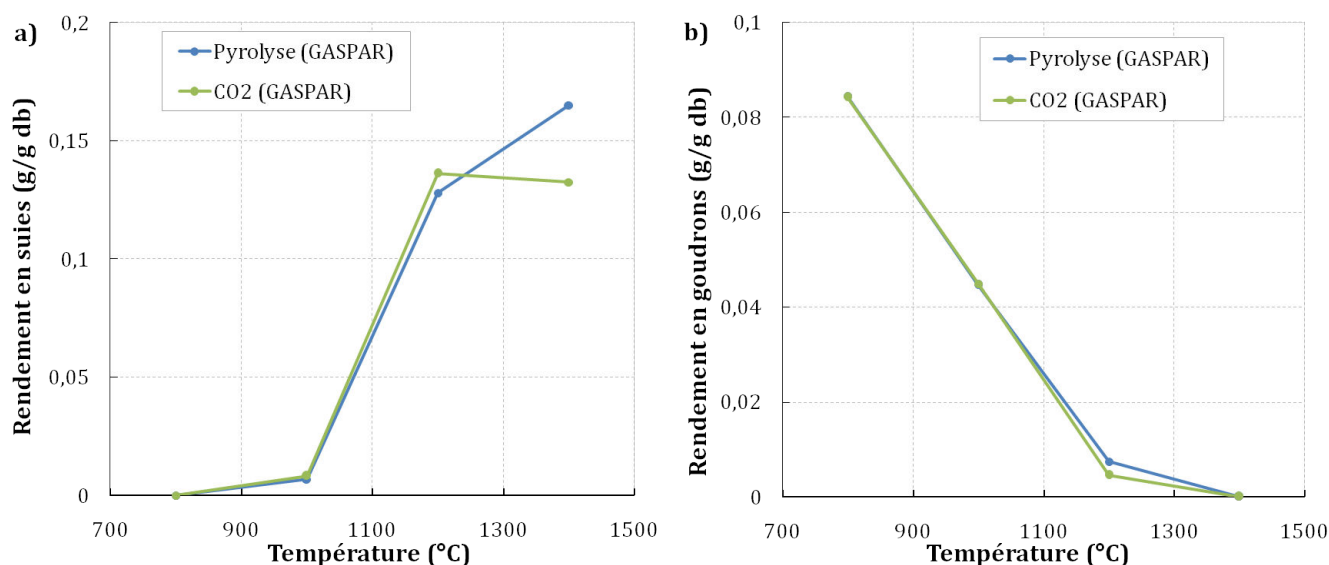


FIGURE 4.20 – Rendements massiques en suies a) et en goudrons b) prédits avec GASPARG en pyrolyse et avec ajout de CO₂

D'après le modèle l'ajout de CO₂ n'a pas d'influence sur la production de suies jusqu'à 1200 °C. À 1400 °C, il entraîne une diminution de ce rendement de 0,032 g.g⁻¹ db, soit une diminution de 19 %. Le rendement en goudrons n'est pas non plus influencé par l'ajout de CO₂ entre 800 et 1000 °C. Il est par contre légèrement plus faible à 1200 °C avec ajout de CO₂.

4.4 Étude de la gazéification en présence de O₂ entre 800 et 1400 °C

L'influence de l'ajout de O₂ sur les produits de gazéification est étudié entre 800 et 1400 °C avec 3 facteurs d'excès d'oxygène : $\lambda = 0,24 - 0,44 - 0,61$. Les conditions de ces essais ont été précédemment présentées dans le tableau 3.8. Les résultats obtenus lors de la pyrolyse de petites particules de hêtre ($\lambda = 0$) sont aussi utilisés comme référence dans ce chapitre.

4.4.1 Conversion du carbone de la biomasse en char, gaz et goudrons + suies + suies

Les taux de conversion du carbone de la biomasse en char, gaz et goudrons + suies en fonction du facteur d'excès d'oxygène à 800, 1000, 1200 et 1400 °C sont présentés dans la figure 4.21. On notera que les valeurs de λ utilisées sont les valeurs réelles. Elles sont parfois différentes de la valeur visée du fait d'écarts à la consigne sur le débit de biomasse injecté.

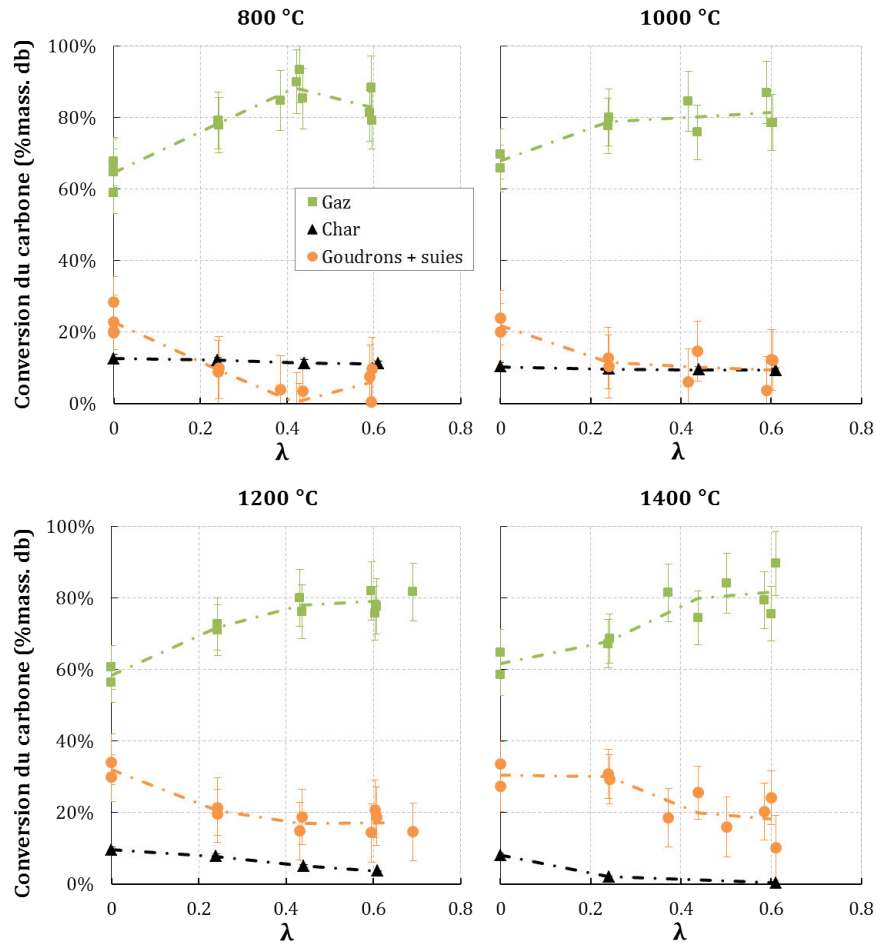


FIGURE 4.21 – Taux de conversion du carbone de la biomasse en char, gaz et goudrons + suies en fonction du facteur d'excès d'oxygène à 800, 1000, 1200 et 1400 °C

À 800 °C, la conversion du carbone en gaz augmente d'environ 65 à 88 % lorsque λ augmente de 0 à 0,44 puis elle diminue à 83 % lorsque λ augmente à 0,61. Cependant, au vu des incertitudes de mesure cette diminution n'est pas significative. À 1000 °C, elle augmente de 68 à 79 % lorsque λ augmente de 0 à 0,24, puis elle reste stable à environ 80 % lorsque λ augmente jusqu'à 0,61. Enfin, à 1200 et 1400 °C, la conversion du carbone de la biomasse en gaz, augmente d'environ 60 % à 80% entre 0 et 0,44 puis elle reste stable aux alentours de 80 % entre 0,44 et 0,61. Les évolutions du taux de conversion du carbone de la biomasse en gaz sont donc très proches quelle que soit la température. Le taux de conversion maximal du carbone en gaz est d'environ 80 %, et est atteint à partir d'un facteur d'excès d'oxygène d'environ 0,44.

À 800 et à 1000 °C la fraction de carbone dans le char n'évolue pas de manière significative sur toute la plage de λ étudiée. L'ajout de O₂ ne semble pas avoir d'influence à ces températures. Par contre, à 1200 et à 1400 °C la fraction de carbone dans le char diminue respectivement de 9,6 % à 3,6 % et de 8,0 % à 0,3 % lorsque λ augmente de 0 à 0,61.

À 800 et à 1000 °C la fraction de carbone convertie en goudrons + suies diminue pour λ variant de 0 à 0,24 puis reste relativement stable à des valeurs inférieures 20 %. À 1200 et à 1400 °C les taux de conversion du carbone en goudrons + suies sont plus élevés même si l'on observe une diminution de ce taux de conversion entre 0 et 0,24 à 1200 °C et entre 0,24 et 0,44 à 1400 °C.

On remarque que les rendements en goudrons + suies à 1400 °C pour des λ de 0,44 et 0,61 paraissent anormalement élevés. En effet, d'après la littérature (Zhang *et al.* 2010), et de même que pour tous les autres essais réalisés à 1400 °C, on s'attend à ce que la totalité des goudrons + suies soit composée de suies à 1400 °C. Or la production de suies observée durant ces essais est très faible et ne peut en aucun cas représenter 20 % du carbone de la biomasse. Nous avons réalisé des essais de répétition en prenant bien soin de ré-étalonner l'analyseur de gaz et en récupérant au mieux les suies produites dans toutes les conduites du système d'échantillonnage mais nous avons obtenu les mêmes résultats. Cette surestimation de la quantité de suies produites doit certainement venir d'une sous-estimation des gaz produits dans ces conditions. Nous n'avons cependant pas d'explication pour comprendre cette différence. Les rendements en goudrons + suies sont discutés en détails dans le paragraphe 4.4.4.

4.4.2 Rendement et composition du char produit en présence de O₂

Le rendement en char en fonction du facteur d'excès d'oxygène à 800, 1000, 1200 et 1400 °C est tracé sur la figure 4.22 a). Les barres d'erreurs représentent l'incertitude de mesure due à la méthode de quantification du char.

Quelle que soit la température, le rendement expérimental en char diminue lorsque λ augmente. Cependant, il diminue moins à 800 et à 1000 °C qu'à 1200 et à 1400 °C. Ainsi, lorsque λ augmente de 0 à 0,61, le rendement en char diminue de 7,6 à 6,6 %m db à 800 °C, de 6,14 à 5,3 %m db à 1000 °C, de 5,5 à 2,0 %m db à 1200 °C et de 4,4 à 0,2 %m db à 1400 °C.

Les résultats de simulation reproduisent de manière globalement satisfaisante les résultats expérimentaux. Cependant le rendement en char est surestimé à 1000 °C en présence de O₂, de même qu'en pyrolyse ($\lambda = 0$) et avec ajout de CO₂ (figure 4.16). Cet écart est dû aux cinétiques de gazéification optimisées qui sous-estiment la vitesse de gazéification du char à cette température. L'erreur absolue maximale est de 1,22 %m db à 1000 °C pour $\lambda = 0,24$. La diminution du rendement en char est globalement bien reproduite, tout particulièrement à 1200 et 1400 °C. L'hypothèse faite dans notre modèle que l'oxydation du char par le O₂ est négligeable semble donc validée.

Afin de consolider encore plus cette hypothèse, nous avons introduit dans GASPAR une cinétique de combustion du char issue de Jiménez *et al.* (2008) suivant l'équation 4.3.

$$\frac{dm_p}{dt} = -\pi d_p^2 A \exp\left(\frac{E_a}{RT_p}\right) P_{O_2, s}^n \quad (4.3)$$

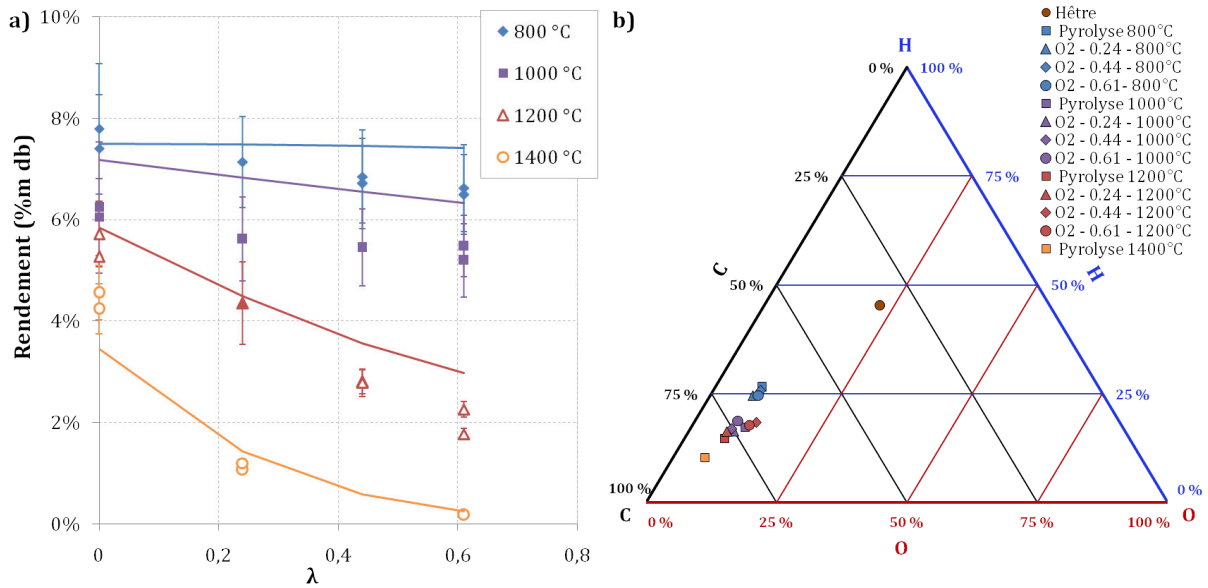


FIGURE 4.22 – Rendements massiques (symboles : expériences, lignes : simulation) a) et compositions molaires b) du char en fonction du facteur d'excès d'oxygène à 800, 1000, 1200 et 1400 °C

Avec $A = 0,46 \text{ g.m}^{-2}.\text{s}^{-1}.\text{Pa}^{-n}$, $Ea = 63 \text{ kJ.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$ et $n = 1$. T_p et d_p sont la température et le diamètre de la particule et $P_{O_2, s}$ la pression partielle de O₂ à la surface de la particule. Seuls les rendements en char pour les essais à 1000 °C ont été légèrement diminués. Ce dernier test a confirmé qu'il n'est pas nécessaire d'ajouter de réaction d'oxydation du char par O₂ dans notre modèle pour bien prédire les rendements en char. Il est intéressant de noter que dans nos conditions opératoires les résultats de simulation nous indiquent qu'à 1200 et 1400 °C, 55 à 60 % de la consommation du char est due à la gazéification par la vapeur d'eau, et donc que 45 à 40 % est due à la gazéification par le CO₂.

La composition molaire du char en C, H et O est donnée dans la figure 4.22 b). On remarque que l'ajout de O₂ n'influence que très peu la composition du char.

4.4.3 Rendements en espèces gazeuses produites en présence de O₂

La figure 4.23 présente les rendements en H₂, CO, CO₂ et H₂O en fonction du facteur d'excès d'oxygène à 800, 1000, 1200 et 1400 °C.

Le rendement en H₂ est stable ou diminue lorsque λ augmente; la diminution est d'autant plus marquée que la température est élevée. Ainsi lorsque λ augmente de 0 à 0,61, le rendement en H₂ diminue de 5 à 2,4 mol.kg⁻¹ daf à 800 °C, et de 27,6 à 8,1 mol.kg⁻¹ daf à 1400 °C. Le rendement en CO varie entre 9,1 et 23,6 mol.kg⁻¹ daf et atteint un maximum de production de 23,4 mol.kg⁻¹ daf à 800 °C ($\lambda = 0,44$), de 20,0 mol.kg⁻¹ daf à 1000 °C ($\lambda = 0,24$), de 19,7 mol.kg⁻¹ daf à 1200 °C ($\lambda = 0,24$) et de 23,6 mol.kg⁻¹ daf à 1400 °C ($\lambda = 0$). Les rendements en CO₂ et en H₂O augmentent quasi-linéairement avec λ . Ainsi le rendement en CO₂ augmente de 1,3 - 2,9 à 17,8 - 20 mol.kg⁻¹ daf, et le rendement en H₂O augmente de 3,9 - 10,4 à 20,9 - 25,1 mol.kg⁻¹ daf lorsque λ augmente de 0 à 0,61.

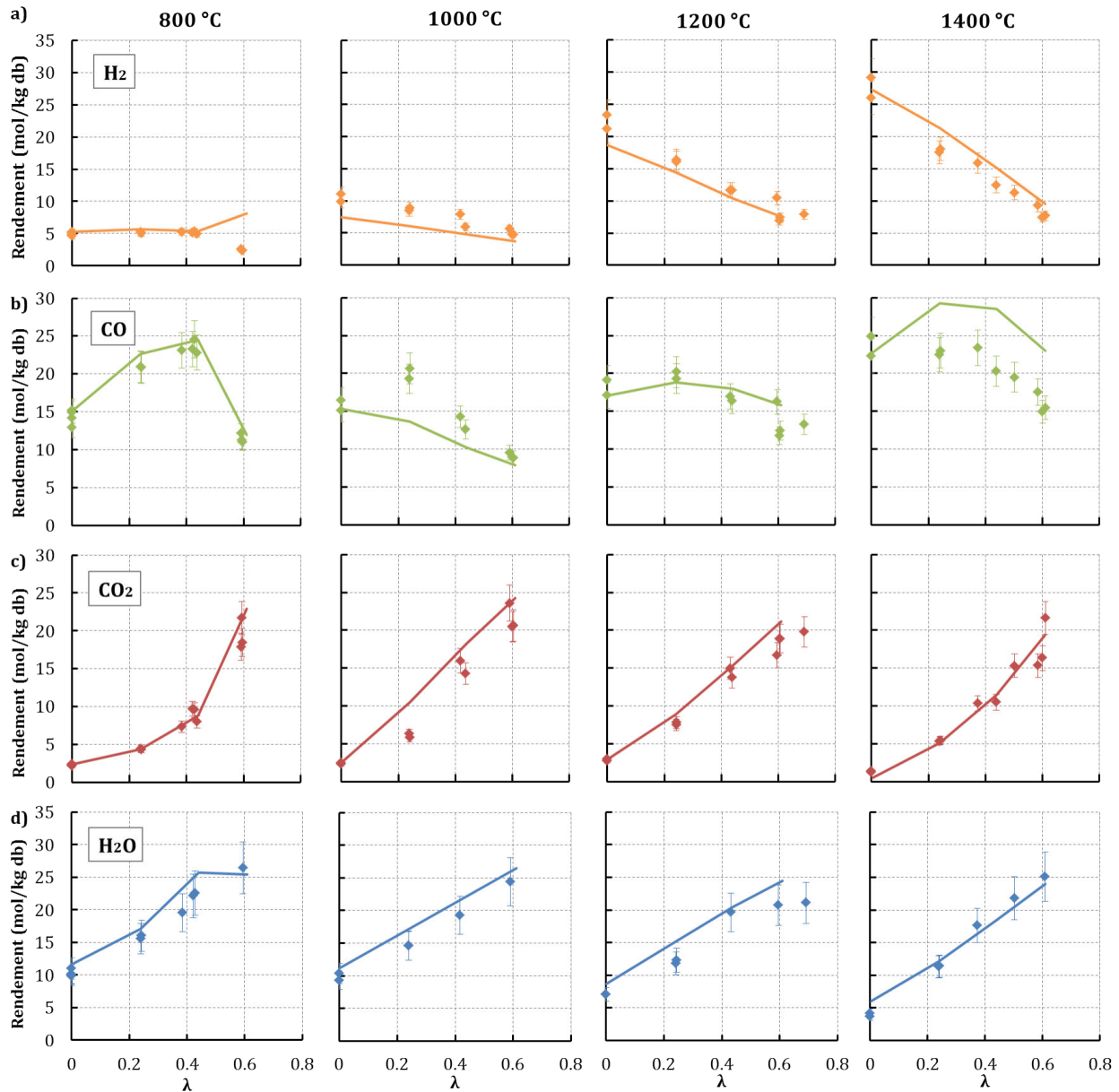


FIGURE 4.23 – Rendements molaires en H₂ a), CO b), CO₂ c) et H₂O d) en fonction du facteur d'excès d'oxygène à 800, 1000, 1200 et 1400 °C

Les résultats de simulation sont généralement très satisfaisants et permettent de reproduire les évolutions des rendements en H₂, CO, CO₂ et H₂O en fonction de λ entre 800 et 1400 °C. On note simplement que le rendement en H₂ est surestimé à 800 °C pour un λ de 0,61 et que le rendement en CO est sous-estimé à 1000 °C pour des λ de 0,24 et 0,44, et surestimé à 1400 °C en présence d'oxygène.

La figure 4.24 présente les rendements en CH₄, C₂H₂, C₆H₆ et C₂H₄ en fonction du facteur d'excès d'oxygène à 800, 1000, 1200 et 1400 °C.

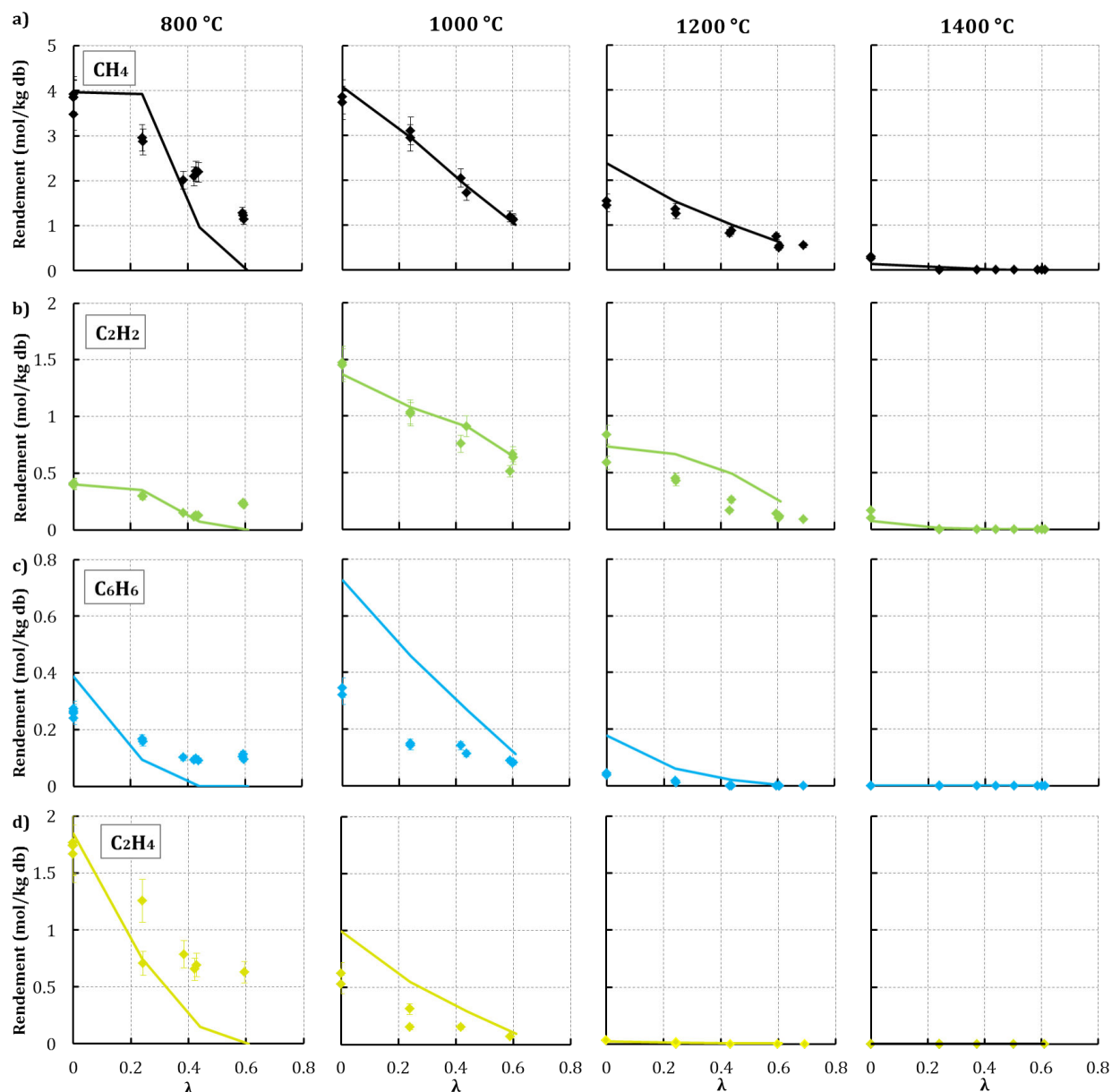


FIGURE 4.24 – Rendements molaires en CH₄ a), C₂H₂ b), C₆H₆ c) et C₂H₄ d) en fonction du facteur d’excès d’oxygène à 800, 1000, 1200 et 1400 °C (symboles : expériences, lignes : simulation)

Quelle que soit la température, les rendements en hydrocarbures légers mesurés diminuent quasi linéairement avec λ . On constate aussi que ces espèces ne sont plus détectées à 1400 °C en présence de O₂. Le rendement en CH₄, qui est l’hydrocarbure léger le plus produit, diminue d’environ 3,9 à 1,2 mol.kg⁻¹ daf entre 800 et 1000 °C, et de 1,5 à 0,6 mol.kg⁻¹ daf à 1200 °C. Les rendements en C₂H₂ et en C₆H₆ atteignent leurs valeurs les plus élevées à 1000 °C et diminuent respectivement de 1,5 à 0,6 et de 0,33 à 0,08 mol.kg⁻¹ daf lorsque λ augmente de 0 à 0,61. Enfin le rendement en C₂H₄ diminue de 1,7 à 0,6 mol.kg⁻¹ daf à 800 °C, et de 0,6 à 0,08 mol.kg⁻¹ daf à 1000 °C ; C₂H₄ n’est plus détecté à 1200 et à 1400 °C en présence de O₂.

Les résultats de modélisation permettent de reproduire les évolutions des rendements en gaz minoritaires. On peut tout de même noter quelques différences entre les résultats de simulation et de l'expérience. Par exemple à 800 °C, les rendements du C₆H₆, CH₄, C₂H₄ et dans une moindre mesure ceux du C₂H₂ sont globalement sous-estimés en présence d'oxygène, surtout lorsque λ augmente. Cela est très certainement dû à une mauvaise prise en compte de la combustion à cette température dans le schéma réactionnel. D'autre part, tout comme en pyrolyse, le rendement en C₆H₆ est surestimé à 1000 et 1200 °C, de même que le rendement en C₂H₄ à 1000 °C. Si l'on excepte les résultats à 800 °C, le modèle permet de simuler les résultats expérimentaux de manière satisfaisante.

Discussion sur l'influence de l'ajout de O₂ sur les espèces gazeuses

Il est évident que l'ajout de O₂ en entrée de réacteur provoque des réactions de combustion. Il est par contre moins évident de savoir quels sont les produits de pyrolyse qui vont être brûlés. Nous avons vu dans le paragraphe précédent que le char était probablement très peu consommé directement par le O₂. Si nous admettons que la vitesse de combustion du char est beaucoup plus faible que celle des gaz et goudrons de pyrolyse, nous pouvons envisager deux cas de figures extrêmes :

- si la vitesse de pyrolyse est très supérieure à la vitesse de combustion des gaz et goudrons issus de la pyrolyse, ce sont les réactions de combustion des gaz et goudrons qui sont limitantes. La pyrolyse a donc lieu en premier, puis les gaz et les goudrons réagissent avec le O₂ plus ou moins vite en fonction de la vitesse de combustion des différents produits de pyrolyse ;
- si la vitesse de combustion des gaz et des goudrons est beaucoup plus rapide que la vitesse de pyrolyse, c'est la réaction de pyrolyse qui est limitante. Les gaz et les goudrons réagissent alors avec le O₂ disponible au fur et à mesure de leur production au cours de la pyrolyse.

La figure 4.25 présente l'évolution de la teneur en O₂ dans l'atmosphère, du rendement en char et des rendements en gaz de pyrolyse à 1000 °C, pour un λ de 0,44, en fonction du temps de passage du gaz (résultats GASPARG).

On peut identifier une première période (0 - 0,04 s) pendant laquelle l'eau contenue dans les particules s'évapore. À partir de 0,075 s les débits de certaines espèces gazeuses (CO, CO₂, H₂O) augmentent en même temps que la fraction volumique en O₂ diminue. Ce n'est qu'après 0,15 s, alors que la teneur en O₂ est devenue nulle, que les rendements en autres espèces gazeuses deviennent non nuls car ils sont produits par la pyrolyse. Celle-ci est complète à 0,20 s. Ainsi entre 0,075 et 0,15 s tous les gaz émis par la pyrolyse sont brûlés jusqu'à ce que le O₂ soit totalement consommé. D'après le modèle, nous sommes donc dans le deuxième cas de figure dans lequel les cinétiques de combustion du gaz de pyrolyse sont beaucoup plus rapides que la cinétique de pyrolyse. Dans les autres conditions explorées, excepté à 800 °C, le modèle conduit aux mêmes interprétations malgré des temps de réactions différents.

Nous avons par ailleurs modifié GASPARG pour réaliser des calculs dans lesquels la pyrolyse est instantanée. Les résultats du modèle sont alors très différents et ne permettent plus de

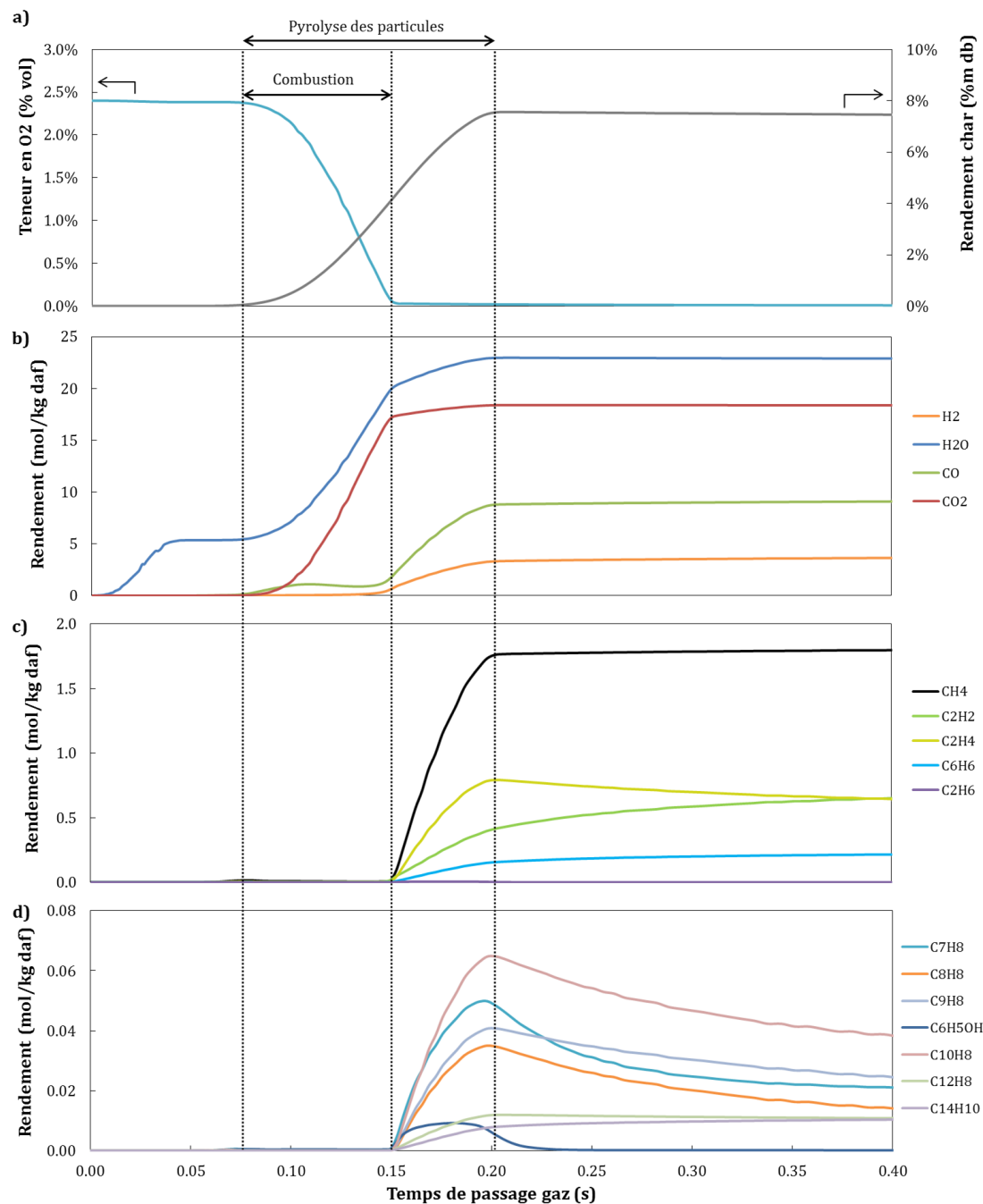


FIGURE 4.25 – Teneur en O_2 et rendement massique en char a) et rendements molaires des gaz de pyrolyse b), c), d) en fonction du temps de passage du gaz à 1000 °C pour $\lambda = 0,44$ (résultats de simulation)

reproduire les résultats expérimentaux. Les goudrons sont totalement brûlés en premier et ce sont le CH_4 , le C_2H_2 , le CO et le H_2 qui sont brûlés ensuite.

Puisque les résultats du modèle sont en accord avec les résultats expérimentaux on peut raisonnablement penser que dans les conditions opératoires explorées (≥ 1000 °C) la vitesse de

consommation de O₂ est limitée par la vitesse de pyrolyse. On peut alors représenter le processus comme deux phases successives que sont 1) la pyrolyse accompagnée de la combustion d'une partie des gaz de pyrolyse et 2) la gazéification du char et les réactions en phase gaz en présence de H₂O et de CO₂.

Par ailleurs nous avons réalisé des essais pour étudier une atmosphère mixte O₂-H₂O ($\lambda = 0,44$ et $S/B = 0,55 \text{ g.g}^{-1} \text{ db}$). Les résultats montrent que comme pour les essais en présence de H₂O, l'ajout de vapeur d'eau en présence de O₂ améliore la conversion du char et des goudrons à partir de 1200 °C, et que la réaction de gaz à l'eau influence les rendements en gaz majoritaires à partir de 1200 °C. Ces résultats sont présentés dans l'annexe E.

4.4.4 Rendements en goudrons et en suies

Comme précédemment la production de suies a été caractérisée qualitativement pour les essais réalisés en présence de O₂. Les résultats sont présentés dans le tableau 4.4, avec les résultats obtenus en pyrolyse.

λ	Température (°C)			
	800	1000	1200	1400
0 (pyrolyse)	0	+	+++	+++
0,24	0	+	++	++
0,44	0	0	++	+
0,61	0	0	++	+

0 : pas de suies observées

+: petite quantité de suies observée (non échantillonnable)

++ : quantité de suies observée moyenne ($m_{\text{suies}} < 300 \text{ mg}$)

+++ : quantité de suies observée importante ($m_{\text{suies}} > 300 \text{ mg}$)

Tableau 4.4 – Observation qualitative de la production de suies lors de la pyrolyse et de la gazéification en présence de O₂ entre 800 et 1400 °C (pour une masse de biomasse injectée de 50 à 70 g)

Nous n'avons pas observé de suies à 800 °C. À 1000 °C nous avons observé de petites quantités de suies en pyrolyse et pour un λ de 0,24, et aucune pour des λ de 0,44 et 0,61. À 1200 °C nous observons moins de suies en présence de O₂ qu'en pyrolyse mais la quantité produite reste significative. À 1400 °C nous avons aussi observé une diminution de la quantité de suies produite lorsque λ augmente, et nous n'observons plus que des traces pour des valeurs de λ de 0,44 et 0,61.

La conversion du carbone de la biomasse en goudrons + suies en fonction de λ à 800, 1000, 1200 et 1400 °C est présentée dans la figure 4.26. Les résultats expérimentaux ont déjà été décrits dans le paragraphe 4.4.1.

À 800 et 1000 °C, la simulation sous-estime légèrement la conversion du carbone en goudrons + suies mais représente bien la diminution observée expérimentalement lorsque λ augmente. D'après le modèle, ce sont principalement des goudrons qui sont produits à ces températures

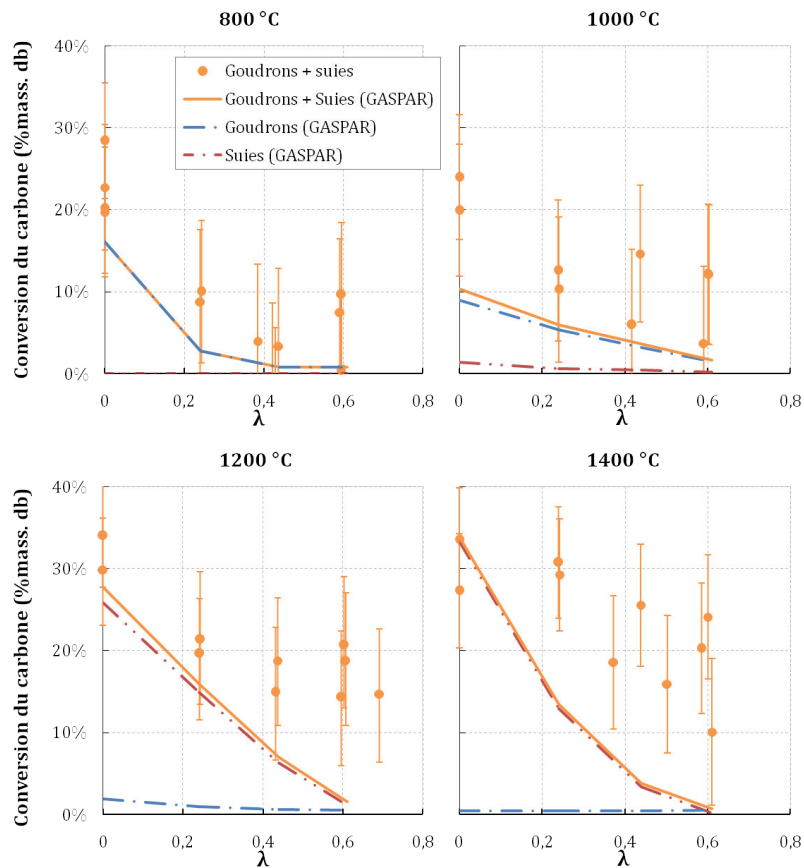


FIGURE 4.26 – Conversion du carbone en goudrons + suies expérimentale (points) et simulée (lignes) en fonction de λ à 800 a), 1000 b), 1200 c) et 1400 °C d)

avec très peu de suies, ce qui est cohérent avec l’observation expérimentale. À 1200 et 1400 °C le rendement goudrons + suies est plus largement sous estimé en présence de O₂. Contrairement aux résultats à plus basse température, ce sont les suies qui sont majoritaires alors que le rendement en goudrons est quasiment nul. Le rendement en suies diminue lorsque λ augmente ce qui est aussi cohérent avec l’observation expérimentale.

D’après le modèle, la diminution des rendements en goudrons et en suies lorsque λ augmente s’explique par les réactions de combustion qui consomment en grande partie les goudrons. Ainsi, à 1200 et 1400 °C les suies sont moins produites car les précurseurs (goudrons) sont consommés par les réactions de combustion. D’après le modèle, la formation des suies ne peut débiter dans le réacteur qu’après que tout le O₂ ait été consommé (figure 4.25). Ceci justifie notre hypothèse de négliger l’oxydation des suies par O₂.

4.5 Conclusion

L’étude de la pyrolyse et de l’influence de l’ajout de H₂O, CO₂ et de O₂ a été menée avec des expériences dans un four à chute entre 800 et 1400 °C ; des simulations ont été proposées pour l’ensemble des conditions étudiées.

Le modèle permet de reproduire les rendements en char et en gaz de manière satisfaisante sur la quasi-totalité des conditions explorées. L'évolution des rendements en suies et en goudrons calculés sont cohérents avec les observations expérimentales et la littérature.

En pyrolyse, la conversion de la biomasse en gaz est de $0,85 \text{ g.g}^{-1}$ db environ sur toute la plage de température, les autres produits étant le char, les goudrons et les suies. L'augmentation de la température a plusieurs effets :

- la diminution du rendement en char du fait de sa gazéification par le H_2O et le CO_2 produits lors de la pyrolyse ;
- le craquage d'hydrocarbures légers (CH_4 , C_2H_4 , C_2H_6) qui produisent majoritairement du C_2H_2 , suivi de la polymérisation du C_2H_2 en C_6H_6 puis en hydrocarbures poly-aromatiques, et enfin en suies à 1200 et 1400 °C ;
- un meilleur avancement de la réaction de gaz à l'eau, qui atteint l'équilibre à partir de 1200 °C.

L'ajout de H_2O ($0,55 \text{ g.g}^{-1}$ db) et de CO_2 ($0,87 \text{ g.g}^{-1}$ db) a une influence significative sur les produits de conversion de la biomasse à partir de 1200 °C seulement. Ainsi, les principaux effets de ces ajouts sont :

- l'augmentation de la conversion du carbone en gaz par rapport à la pyrolyse, du fait de la meilleure gazéification du char, et de la consommation des goudrons qui conduit à la diminution du rendement en suies ;
- une modification de l'équilibre de la réaction de gaz à l'eau, qui est toujours à l'équilibre thermodynamique à 1200 et 1400 °C, et qui contrôle la composition en H_2 , CO , CO_2 et H_2O ;
- la très faible influence sur les hydrocarbures légers dont les rendements sont quasiment similaires à ceux obtenus en pyrolyse.

L'influence de l'ajout de O_2 sur les produits de gazéification a été étudiée avec 3 facteurs d'excès d'oxygène : $\lambda = 0,24 - 0,44 - 0,61$. D'après nos résultats, le O_2 brûle les gaz de pyrolyse au fur et à mesure de leur production. Puis les produits de pyrolyse qui continuent à être émis par le bois réagissent dans une atmosphère ne contenant plus de O_2 . Nous avons aussi validé notre hypothèse selon laquelle la combustion du char et des suies est négligeable. Les différents phénomènes observés lors de l'ajout de O_2 sont :

- la diminution du rendement en char due aux réactions de gazéification par le CO_2 et le H_2O produits lors de la combustion des gaz et goudrons de pyrolyse ;
- la diminution du rendement en suies principalement due à la combustion des précurseurs de suies que sont les goudrons ;
- la diminution des rendements en hydrocarbures légers également due à leur combustion.

Chapitre 5

Étude de l'influence de la taille de particule en four à chute

Dans ce chapitre, l'influence de la taille de particule sur la pyrolyse et la gazéification de particule de bois de hêtre est étudiée. Comme nous l'avons vu précédemment la taille de particule est un paramètre procédé important, car les coûts de broyage augmentent lorsque la taille de particule recherchée diminue. Des essais ont donc été menés en four à chute avec le lot de particules GP (1120 - 1250 μm) en pyrolyse et en présence de O_2 ($\lambda = 0,44$).

Les résultats obtenus sont présentés dans la première partie de ce chapitre, et comparés aux résultats obtenus avec le lot PP. Dans la deuxième partie, le modèle GASPARG est utilisé pour simuler et discuter les résultats expérimentaux. Enfin, une synthèse des résultats de ce chapitre est présentée dans la dernière partie.

5.1 Étude expérimentale de l'influence de la taille de particule

5.1.1 Rendement en char et composition : comparaison des résultats entre les lots PP et GP

Cas de la pyrolyse

Le rendement en char produit à partir du lot GP et sa composition après pyrolyse sont présentés sur la figure 5.1 en fonction de la température. Ils y sont comparés aux résultats obtenus lors de la pyrolyse du lot PP déjà présentés dans la section 4.1. Notons que le rendement en char produit lors de la pyrolyse du lot GP à 800 °C n'est pas présenté car les valeurs mesurées sont aberrantes et non répétables. Cela est dû au faible taux de cendres du solide produit à cette température qui augmente l'incertitude de la méthode de mesure. Nous appelons ici "char" le solide résiduel hors suies, sans préjuger du taux de conversion de la biomasse. Pour tous les résultats expérimentaux de ce chapitre, les barres d'erreurs représentent les incertitudes de mesures calculées selon la méthode donnée en annexe B. Les chars produits à partir des lots PP et GP seront respectivement appelés char-PP et char-GP

Le rendement en char-GP diminue de 29 à 6,0 %m db lorsque la température augmente de 1000 à 1400 °C. Quelle que soit la température, il est plus élevé que le rendement en char-

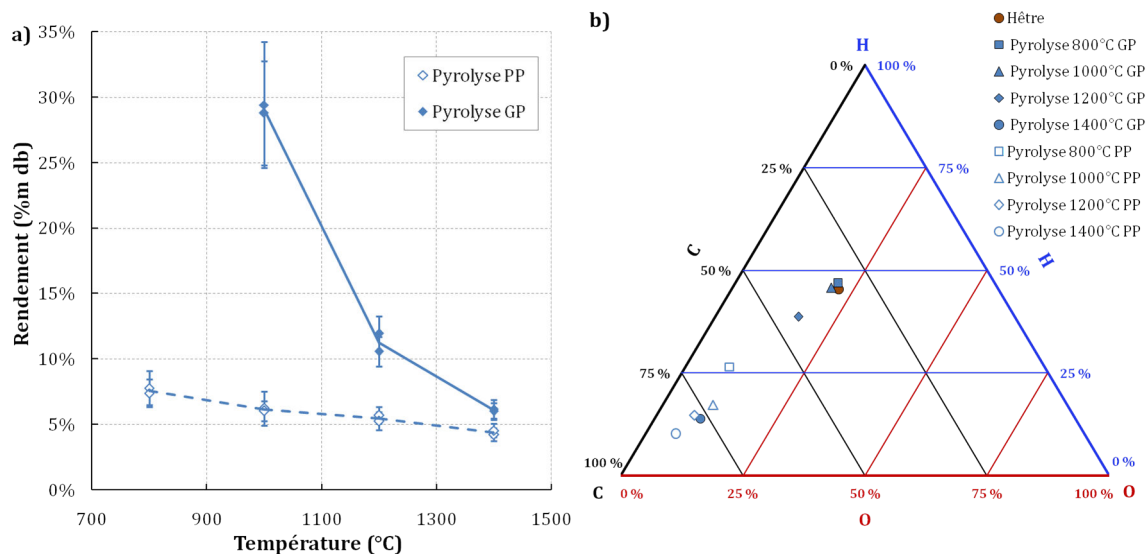


FIGURE 5.1 – Rendements massiques a) et compositions molaires hors cendres en C, H et O b) des chars PP et GP produits lors de la pyrolyse entre 800 et 1400 °C

PP. On peut remarquer que l'écart entre les rendements en char PP et GP diminue lorsque la température augmente. Ainsi, alors que cet écart est de 23 %m db à 1000 °C il n'est plus que de 1,7 %m db à 1400 °C. Les figures 5.2 a), b), c) et d) présentent des photographies des chars échantillonnés en sortie du four à chute entre 800 et 1400 °C.

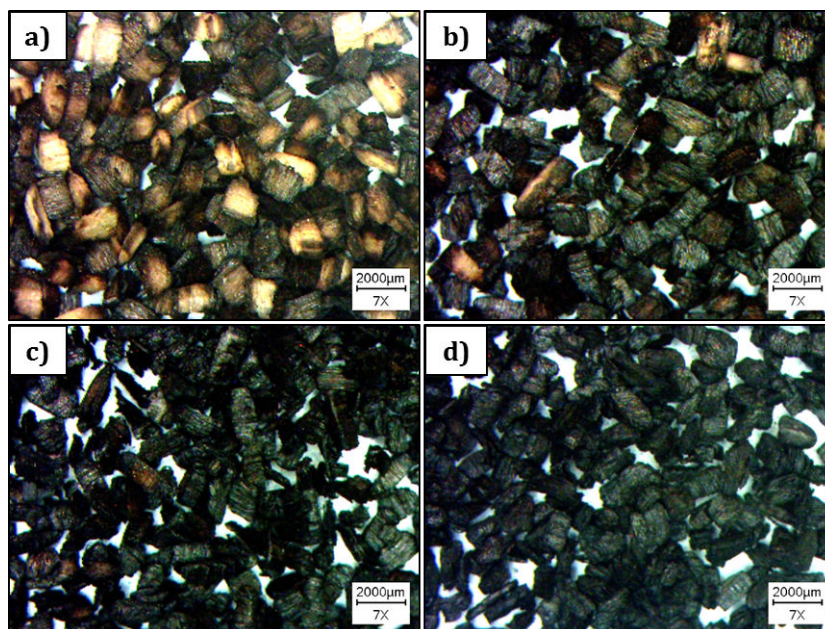


FIGURE 5.2 – Photographies des chars GP produits lors de la pyrolyse à 800 a), 1000 b), 1200 c) et 1400 °C d)

On observe que les particules récoltées en sortie du four à chute à 800 °C ne sont que légère-

ment pyrolysées aux extrémités et sont peu friables. À 1000 °C les particules sont un peu plus pyrolysées et sont plus foncées qu'à 800 °C. Cependant si l'on retire la couche de carbone très friable à la surface de la particule on observe que le cœur de la particule est dur et présente le même aspect qu'une particule non-pyrolysée. Le fait que les particules soient pyrolysées en surface est le signe de la présence d'un gradient de température dans les particules. À 1200 °C on observe encore une couleur brunâtre sur plusieurs particules, ce qui laisse penser que leur pyrolyse n'est pas achevée même si la pyrolyse est plus avancée qu'à 1000 °C. Enfin à 1400 °C les particules échantillonnées sont complètement noires jusqu'au cœur.

Les compositions des char-PP et char-GP sont présentées dans la figure 5.1 en fonction de la température. On peut remarquer que les compositions des chars-GP à 800 et 1000 °C sont identiques à celle de la biomasse initiale. Cela confirme le fait que la réaction de pyrolyse est peu avancée. Il semble que les particules ne sont pas suffisamment pyrolysées pour que leur composition soit modifiée. Lorsque la température augmente au-delà de 1000 °C, le char-GP s'enrichit en carbone et s'appauvrit en hydrogène et en oxygène du fait de l'avancement de la réaction de pyrolyse. On peut noter qu'à 1400 °C les compositions des chars PP et GP sont proches.

Cas de la gazéification ($\lambda = 0,44$)

Le rendement et la composition du char produit en présence de O_2 ($\lambda = 0,44$) du lot GP sont présentés dans la figure 5.3 en fonction de la température. Ils y sont comparés aux résultats obtenus avec le lot PP déjà présentés au chapitre 4.4. Le rendement en char du lot GP à 800 °C n'est pas présenté pour les mêmes raisons que celles données précédemment dans le cas de la pyrolyse.

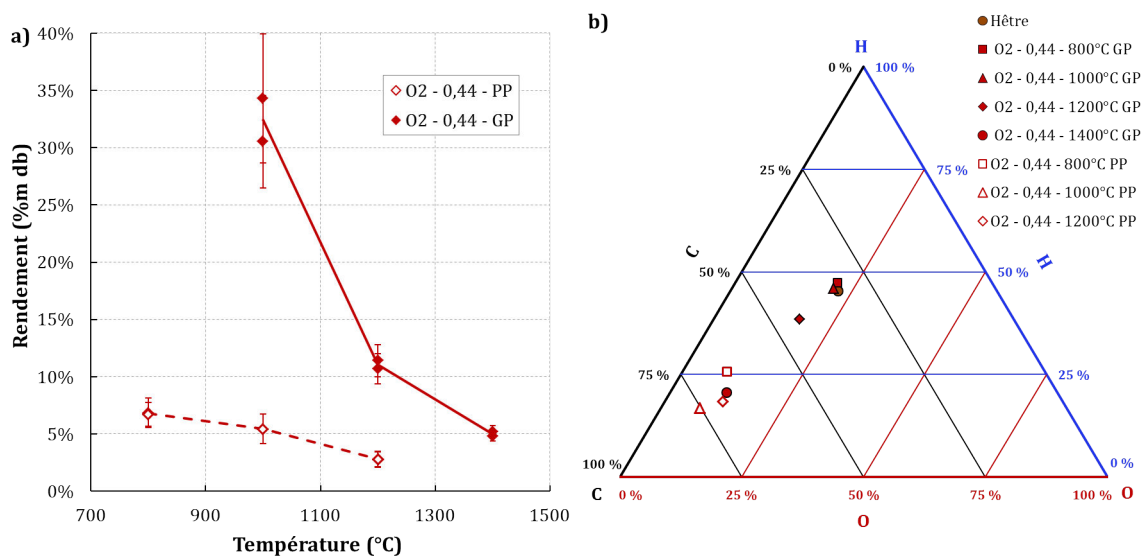


FIGURE 5.3 – Rendements massiques a) et compositions molaires hors cendres en C, H et O b) des chars PP et GP produits en présence de O_2 entre 800 et 1400 °C

Le rendement en char-GP diminue de 32 %m db à 5,0 %m db lorsque la température aug-

mente de 1000 à 1400 °C. De même qu'en pyrolyse le rendement en char-GP est plus élevé que celui en char-PP, et l'écart entre ces rendements diminue lorsque la température augmente. On peut aussi noter que les rendements en char-GP produits en pyrolyse et en présence de O₂ ne sont pas significativement différents, contrairement à ce que l'on a pu observer avec les petites particules. Il semble donc que la gazéification du char produit avec le lot GP ne soit pas significative dans les conditions étudiées. Les particules en sortie du four à chute ont des caractéristiques semblables à celles des grosses particules après pyrolyse, déjà présentées dans la figure 5.2.

L'évolution de la composition du char-GP en présence de O₂ est similaire à celle lors de la pyrolyse. Ainsi à 800 et 1000 °C la composition du char est identique à celle de la biomasse initiale ; au-delà de ces températures, la fraction de carbone dans le char-GP augmente avec la température. À 1400 °C la composition du char-GP est quasiment identique à celle du char-PP produit à 1200 °C. On peut aussi noter que le char-GP à 1400 °C est plus riche en carbone dans le cas de la pyrolyse qu'en présence de O₂ (Figures 5.1 b) et 5.3 b)).

Ces résultats concernant le char montrent que sous atmosphère neutre ou en présence de O₂, la pyrolyse des grosses particules n'est pas terminée en sortie de four à chute en-deçà de 1200 °C. Par contre elle semble terminée pour les essais réalisés à 1400 °C.

5.1.2 Conversion du carbone en gaz et rendements en espèces gazeuses : comparaison des résultats entre les lots PP et GP

La conversion du carbone de la biomasse en gaz en pyrolyse et en présence de O₂, est présentée dans les figures 5.4 a) et b) respectivement. La conversion du carbone en gaz obtenue avec le lot PP (résultats du chapitre 4) est aussi présentée comme référence.

Que ce soit en atmosphère inerte ou en présence de O₂, la conversion du carbone en gaz pour le lot GP augmente avec la température. Ainsi lorsque la température augmente de 800 à 1400 °C, la conversion augmente de 12,5 à 65 % en pyrolyse, et de 20 à 80 % en présence de O₂. La conversion du carbone en gaz du lot GP est similaire à celle du lot PP à partir de 1200 °C en pyrolyse, et de 1400 °C en présence de O₂. On peut aussi remarquer que quelle que soit la température, la conversion du carbone en gaz du lot GP en présence de O₂ est plus élevée que sous atmosphère inerte, ce qui est également le cas pour le lot PP.

Les rendements en espèces gazeuses obtenus en pyrolyse avec les lots PP et GP sont donnés dans la figure 5.5 en fonction de la température.

À 800 °C les rendements en espèces gazeuses sont systématiquement plus faibles avec le lot GP qu'avec le lot PP. Lorsque la température augmente, l'écart entre les rendements obtenus avec les deux lots de particules diminue. Finalement la taille de particule n'a pas d'influence sur les rendements en espèces gazeuses à partir de 1000 °C pour le C₂H₄ et le H₂O, de 1200 °C pour le CO₂, le CH₄ et le C₆H₆ et de 1400 °C pour le H₂ et le CO. Ces observations ne sont pas valables pour les rendements en C₂H₂ et en C₂H₆. Ainsi les rendements en C₂H₂ produits avec le lot GP sont plus faibles à 800 et 1000 °C mais ils deviennent plus élevés à 1200 et 1400 °C. On observe le même phénomène pour le C₂H₆ qui est moins produit par le lot GP que par le lot PP à 800 °C mais qui est encore produit à 1000 °C alors qu'il n'est pas détecté lors de la pyrolyse du lot PP. Comme on pouvait s'y attendre les rendements en gaz dépendent de

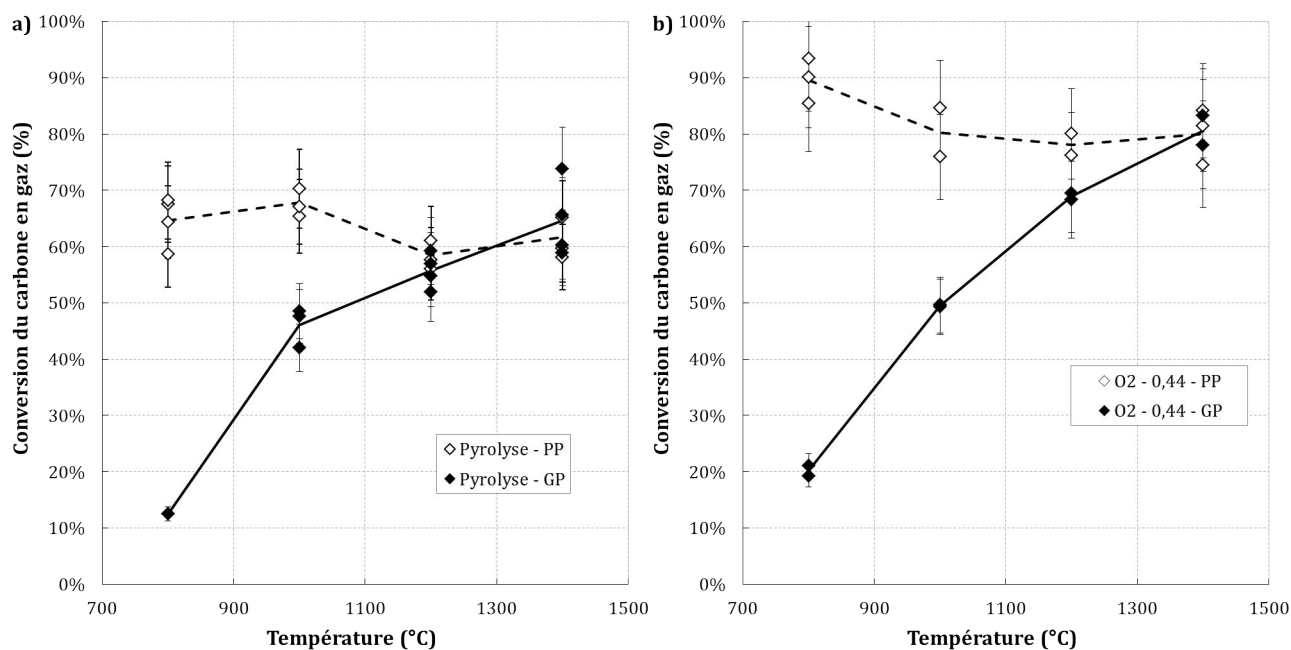


FIGURE 5.4 – Conversion du carbone de la biomasse en gaz en atmosphère inerte a) et en présence de O₂ b) entre 800 et 1400 °C (lots PP et GP)

l'avancement de la réaction de pyrolyse. L'influence de la taille de la particule devient moins visible lorsque la température augmente, excepté pour le C₂H₂ et le C₂H₆.

Les rendements en espèces gazeuses obtenus en présence de O₂ ($\lambda = 0,44$) avec les lots PP et GP sont donnés dans la figure 5.6 en fonction de la température.

Comme en pyrolyse, la taille de particule a de moins en moins d'influence lorsque la température augmente. On remarque qu'à 800 °C, les rendements en gaz combustibles sont tous proches de 0. En effet, la quantité de gaz dégagée par la pyrolyse étant faible, la quantité de O₂ injectée est suffisante pour brûler la quasi-totalité des gaz. On peut aussi remarquer qu'en présence de O₂ la taille de particule n'a pas d'influence significative sur le rendement en CO₂ quelle que soit la température. Cela est dû au fait que le CO₂ est essentiellement produit par la combustion des gaz de pyrolyse. Ainsi, à température constante, l'évolution du rendement en CO₂ ne dépend que de λ .

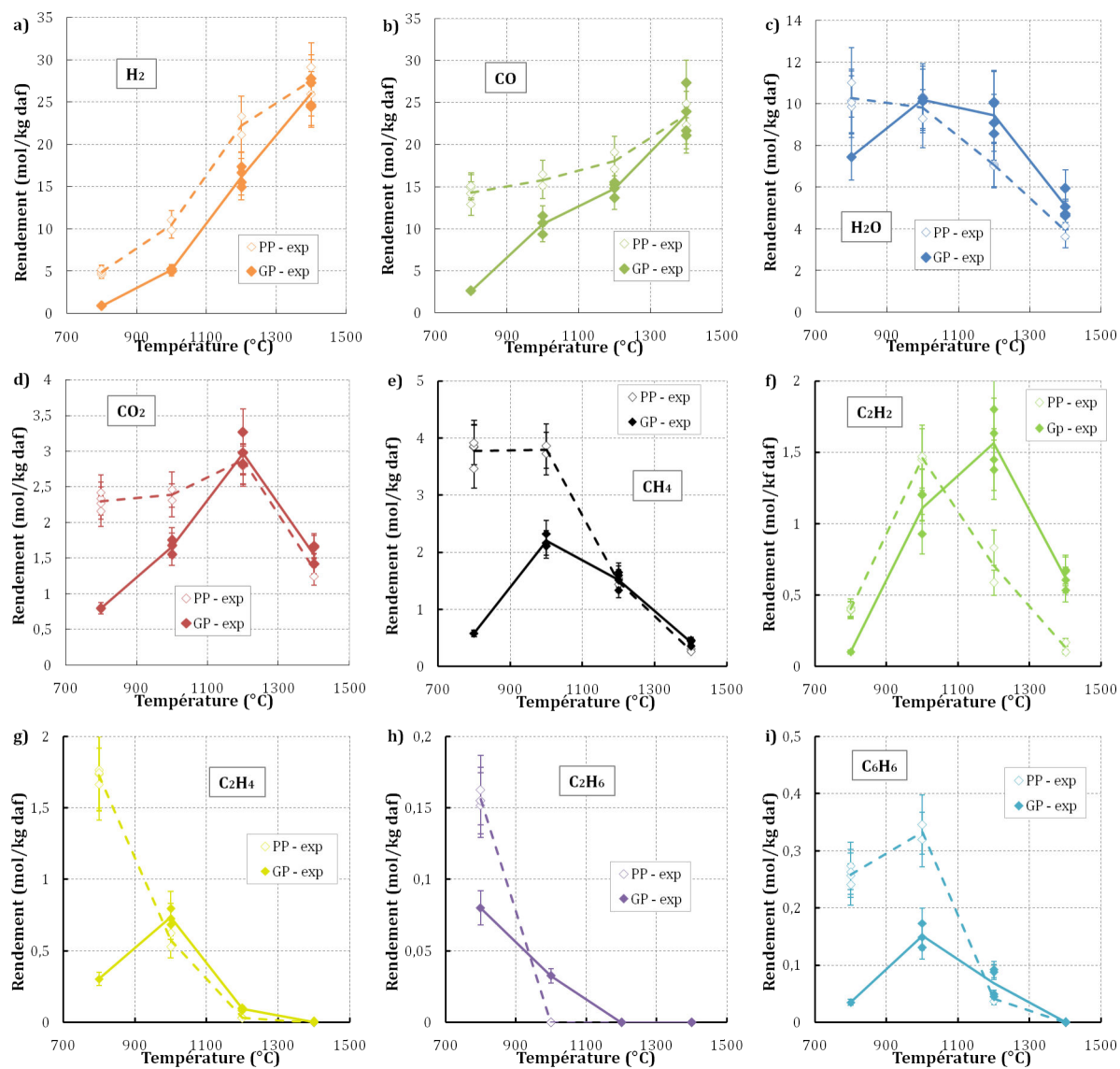


FIGURE 5.5 – Rendements molaires en H₂ a), CO b), H₂O c), CO₂ d), CH₄ e), C₂H₂ f), C₂H₄ g), C₂H₆ h) et C₆H₆ i) obtenus en pyrolyse entre 800 et 1400 °C (lots PP et GP)

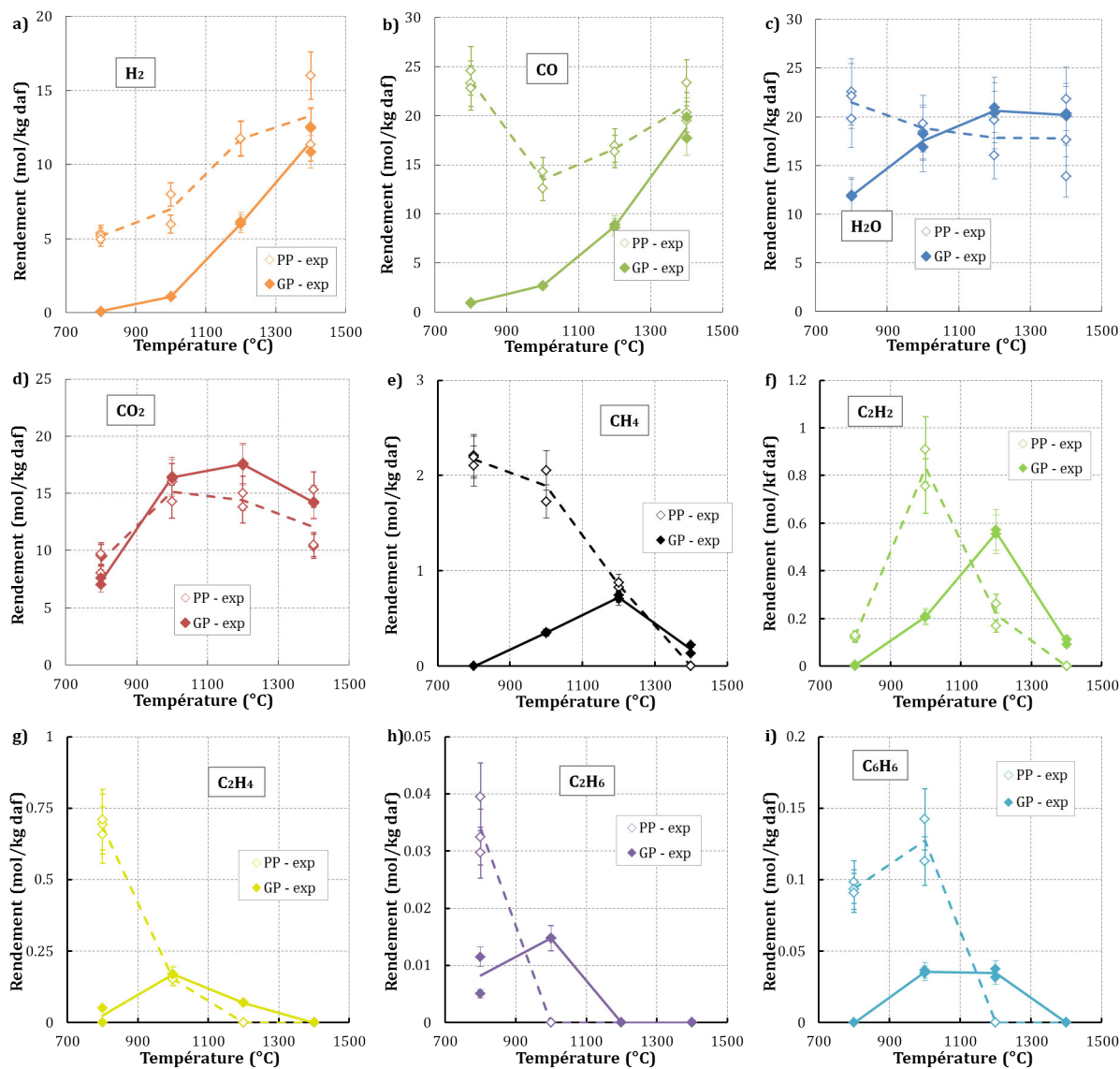


FIGURE 5.6 – Rendements molaires en H_2 a), CO b), H_2O c), CO_2 d), CH_4 e), C_2H_2 f), C_2H_4 g), C_2H_6 h) et C_6H_6 i) obtenus en présence de O_2 entre 800 et 1400 °C (lots PP et GP)

Même si l'ensemble de ces résultats est discuté plus en détails à l'aide des résultats de simulation dans la section 5.2, il est intéressant de savoir si l'équilibre de la réaction de gaz à l'eau est atteint avec le lot GP. Le quotient de réaction expérimental et la constante de la réaction de gaz à l'eau sont présentés dans la figure 5.7 en fonction de la température.

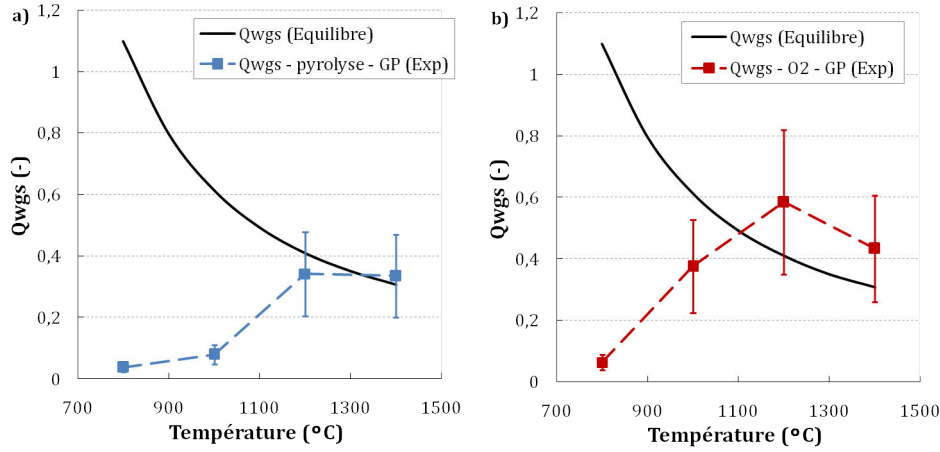


FIGURE 5.7 – Quotient de réaction expérimental et constante d'équilibre de la réaction de gaz à l'eau en fonction de la température : a) pyrolyse, b) avec ajout de O_2 ($\lambda = 0,44$)

Comme avec les petites particules, la réaction de gaz à l'eau est à l'équilibre au-delà de 1200 °C en sortie de four à chute avec le lot GP. Ainsi, même si la pyrolyse n'est pas terminée, les gaz impliqués dans la réaction de gaz à l'eau ont tout de même le temps de réagir pour être à l'équilibre thermodynamique.

5.2 Modélisation des essais avec le lot GP

Les essais réalisés avec le lot de particule GP (1,12 - 1,25 mm) ont été modélisés à l'aide du programme GASPARG. Seuls les résultats de modélisation en pyrolyse sont présentés et discutés dans cette section. Les résultats de modélisation obtenus en présence de O_2 sont rassemblés dans l'annexe E.2. Les modèles GASPARG PP et GP sont d'abord brièvement comparés, puis GASPARG GP est mis en œuvre pour analyser les résultats obtenus avec le lot de particules GP en comparaison avec le lot PP. Un accent particulier est mis sur l'étape de pyrolyse qui se révèle être déterminante pour les résultats obtenus.

5.2.1 Comparaison entre les modèles PP et GP

Comme nous l'avons présenté dans la section 3.3, GASPARG PP, que nous avons déjà utilisé dans le chapitre 4, ne prend pas en compte les transferts de chaleur et de matière internes à la particule. Le modèle GASPARG GP est une évolution du modèle PP dans lequel les particules sont maillées et les transferts de matière et de chaleur internes sont pris en compte. Nous avons vu dans la description des résultats expérimentaux que l'aspect des particules de solide résiduel indiquait la présence d'un gradient de température dans les particules. Le modèle GASPARG PP n'est donc a priori pas bien adapté pour la modélisation de ces essais. Cependant, le modèle

GASPAR PP prend bien en compte la vitesse de glissement entre les particules et les gaz pour estimer le temps de passage des particules dans le réacteur. Comme nous l'avons vu dans l'état de l'art (Paragraphe 1.2.2), cet aspect est crucial pour bien prendre en compte l'influence de la taille de particule sur leur conversion en four à chute. Dans une première approche, nous avons donc choisi de tester le modèle GASPAR PP et de présenter les résultats obtenus. La conversion du carbone en gaz et les rendements en char expérimentaux et calculés avec les deux versions de GASPAR (PP et GP) sont présentés dans les figures 5.8 a) et b) respectivement en fonction de la température du four à chute. La taille de particule utilisée pour le calcul est de $1136 \mu\text{m}$ et les particules sont modélisées avec 4 mailles pour la version GP.

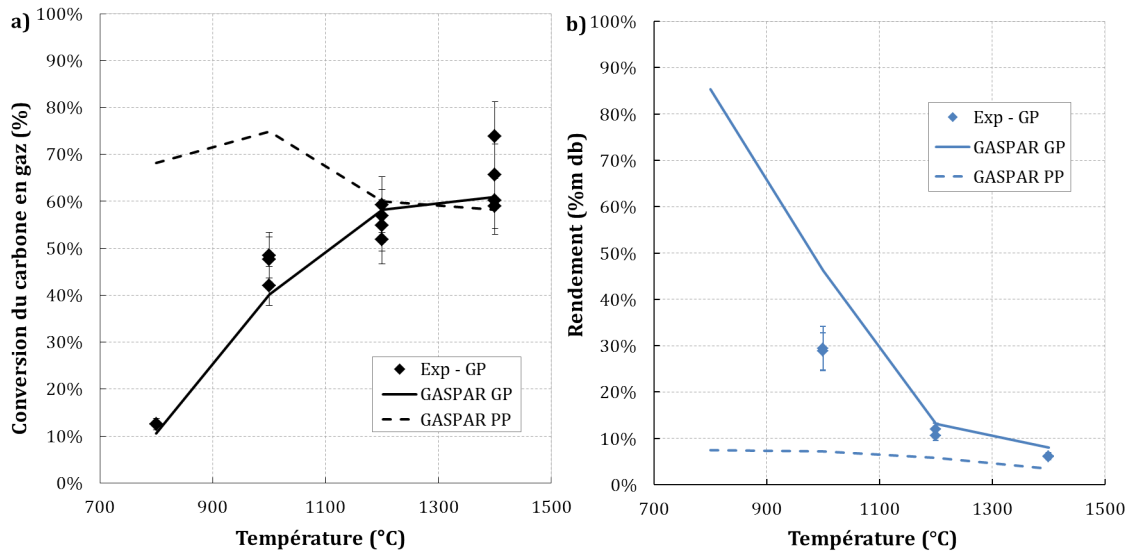


FIGURE 5.8 – Conversion du carbone en gaz a) et rendements en char b) expérimentaux et simulés avec GASPAR PP et GP en fonction de la température

Sans grande surprise, le modèle PP ne permet pas de bien reproduire les résultats expérimentaux. Il surestime la conversion du carbone en gaz à 800 et 1000 °C et sous-estime le rendement en char sur toute la gamme de température. On peut tout de même noter qu'à 1200 et 1400 °C, l'écart entre les deux versions de GASPAR est plus faible. À 1400 °C notamment, la version GASPAR PP semble donner une bonne estimation des conversions atteintes. Comme nous l'avons mentionné, GASPAR PP prend en compte la vitesse de glissement des particules. Ainsi à 800 °C, le temps de passage des particules dans le four à chute calculé avec le modèle GASPAR PP passe de 2,33 s pour le lot PP à 1,19 s pour le lot GP. En plus de la vitesse de glissement, le modèle PP prend aussi en compte l'effet de l'augmentation de la taille de particule sur les puissances de convection et de rayonnement. En effet la puissance reçue par convection et rayonnement rapportée à la masse de biomasse diminue lorsque la taille de particule augmente (Équation 3.12). Ces deux effets de la taille de particule sont donc bien pris en compte dans GASPAR PP mais ne permettent pas de modéliser correctement la conversion du carbone en gaz ainsi que les rendements en char.

Au contraire, comme le montrent les figures 5.8 a) et b), le modèle GP permet de très bien reproduire la conversion du carbone en gaz et les rendements en char, excepté à 1000 °C où le rendement en char est surestimé. Le fait de prendre en compte ces transferts internes semble

donc nécessaire pour bien modéliser la pyrolyse des grosses particules. Dans la suite de ce chapitre seul le modèle GASPAR GP est utilisé.

5.2.2 Modélisation de la pyrolyse avec GASPAR GP

Dans ce paragraphe nous avons utilisé le modèle GP pour simuler les essais réalisés avec les lots PP et GP. Le modèle a été utilisé pour étudier l'évolution de la température dans les particules ainsi que leur temps de séjour dans le réacteur.

Évolution de la température dans la particule

Les températures du cœur et de la maille extérieure des petites et grosses particules pour les essais à 800 et 1400 °C, sont présentées dans les figures 5.9 a) et b) en fonction de la distance parcourue dans le four à chute.

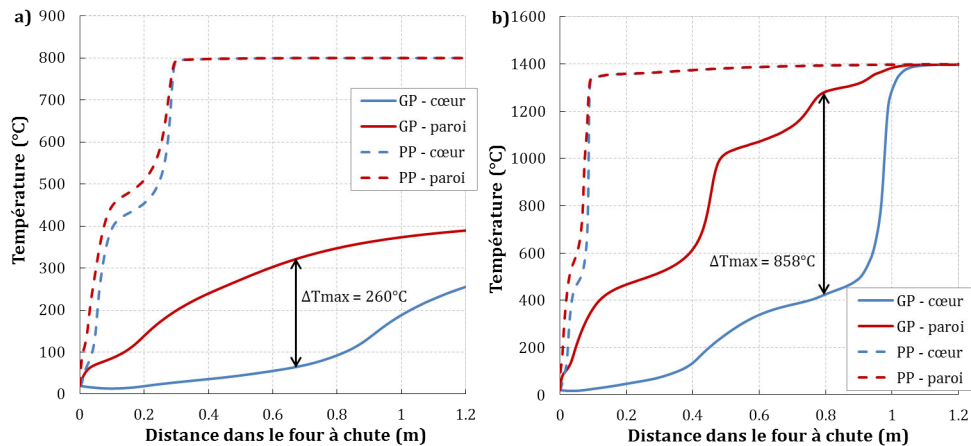


FIGURE 5.9 – Températures au cœur et dans la maille extérieure des particules, calculées avec le modèle GASPAR GP pour les lots PP et GP en fonction de la distance parcourue dans le four à chute pour des températures de paroi de 800 a) et 1400 °C b)

Ces figures permettent d'illustrer 1) le chauffage progressif des particules tombant dans le four à chute, et 2) les différences de vitesse de chauffage entre le cœur et la paroi des particules liées aux limitations de transfert de chaleur interne. On peut également noter que le ralentissement de l'augmentation de la température qui a lieu aux alentours de 450 °C est dû à la réaction de pyrolyse qui est endothermique. La différence entre les évolutions de température des lots PP et GP est très importante, tant concernant l'évolution le long du réacteur qu'au sein des particules. À 800 °C, les petites particules ont déjà atteint la température des parois du réacteur au bout de 32 cm, alors que la température à la sortie du four à chute (1,2 m) n'est que de 258 °C au cœur et de 390 °C dans la maille extérieure des grosses particules. À 1400 °C les petites particules atteignent aussi la température de paroi beaucoup plus haut dans le réacteur que les grosses particules. Cependant, les grosses particules atteignent la température de paroi du four à chute au bout de 1,05 m, soit avant de sortir du réacteur. Pour les grosses particules, l'écart maximal de température entre le cœur et la maille externe atteint 260 °C

pour les essais à 800 °C, et 858 °C pour les essais à 1400 °C.

La température des particules influence directement leur cinétique de pyrolyse. Ceci est illustré sur la figure 5.10 qui présente en même temps la température et le rendement massique en solide résiduel (char et bois non-pyrolysé) en fonction du rayon des grosses particules, en sortie de four à chute.

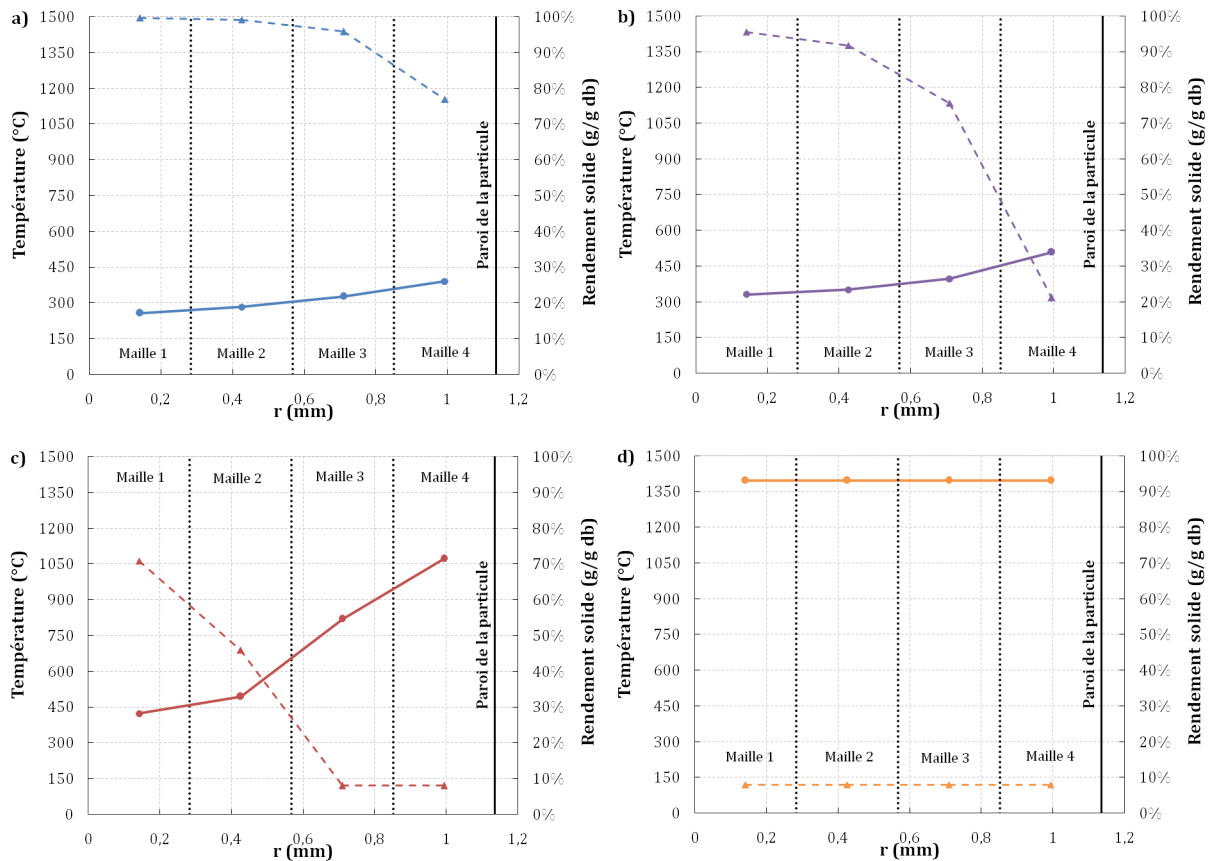


FIGURE 5.10 – Température et rendement en solide résiduel dans la particule pour le lot GP en sortie de four à chute pour des températures de paroi de 800 a), 1000 b), 1200 c) et 1400 °C d) (résultats GASPAR GP)

À 800 °C, la différence de température entre le cœur (maille 1) et la maille extérieure (maille 4) de la particule varie de 258 à 390 °C. Ces températures étant assez faibles, seule la maille extérieure a réellement commencé à se pyrolyser et le rendement en solide résiduel y est de 77 %m db. À 1000 °C la température dans la particule est plus élevée et la pyrolyse a commencé dans toutes les mailles de la particule. Cependant elle est beaucoup plus avancée dans les mailles 4 (21,2 %m db) et 3 (75,6 %m db). À 1200 °C, les deux mailles extérieures (mailles 3 et 4) sont complètement pyrolysées mais le rendement en solide dans le cœur de la particule est encore de 70,9 %m db. À 1400 °C, la température est constante dans la particule qui est complètement pyrolysée. Les transferts de chaleur dans la particule imposent donc une limitation significative de la vitesse de pyrolyse apparente pour des températures inférieures à 1400 °C. Ces résultats sont tout à fait en accord avec les observations expérimentales. Nous avons en effet observé que les particules étaient pyrolysées en surface alors que le cœur ne semblait pas avoir réagi,

principalement à 800 et 1000 °C (Figure 5.2).

Vitesse de glissement et temps de séjour de la particule

Comme nous l'avons vu dans le paragraphe 1.2.2, la vitesse de glissement dépend de la taille initiale des particules et de la vitesse de pyrolyse. En effet, la masse volumique de la particule diminue lorsqu'elle est pyrolysée et cela a pour effet de diminuer la vitesse de glissement. Les vitesses de glissement des petites et des grosses particules pour les essais à 800 et 1000 °C sont présentées dans la figure 5.11 en fonction de la distance dans le four à chute.

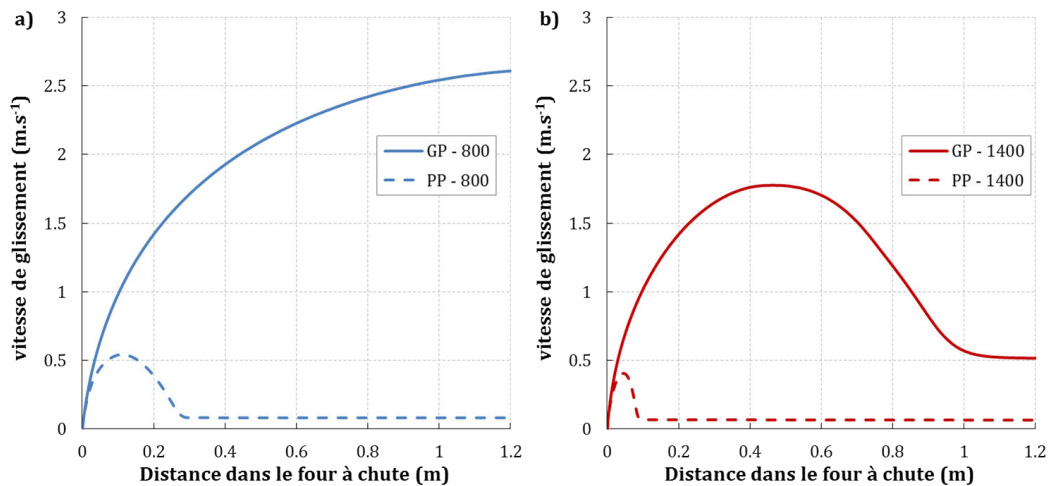


FIGURE 5.11 – Vitesses de glissement des particules calculées avec le modèle GASPAR GP pour les lots PP et GP pour des températures de paroi de 800 a) et 1400 °C b) en fonction de la distance parcourue dans le four à chute

À 800 °C la vitesse de glissement des grosses particules est très supérieure à celle des petites particules. Elle augmente tout le long du four à chute et atteint 2,31 m.s⁻¹ en sortie du four alors que celle des petites particules augmente les 10 premiers cm puis diminue du fait de l'avancement de la pyrolyse et se stabilise à une valeur de 0,082 m.s⁻¹. À 1400 °C la vitesse de glissement des grosses particules augmente durant les 50 premiers cm puis elle diminue pour se stabiliser à 0,52 m.s⁻¹. La vitesse de glissement des petites particules se stabilise à une vitesse plus faible de 0,066 m.s⁻¹. Ces différences sont dues d'une part à la taille de la particule qui a une influence directe sur la vitesse de glissement (Chen 2009), et d'autre part au fait que les grosses particules sont chauffées moins vite et donc qu'elles sont moins vite pyrolysées que les petites particules. Leur masse volumique est donc plus élevée et leur vitesse de glissement aussi.

La vitesse moyenne du gaz dans le four à chute est de 0,28 m.s⁻¹. La vitesse des particules étant la somme de la vitesse du gaz et de la vitesse de glissement, cette dernière représente la composante principale pour les GP. Les temps de passage des particules pour les essais à 800 et 1000 °C sont présentés dans les figures 5.12 a) et b) en fonction de la distance dans le four à chute.

Logiquement, les temps de passage des grosses particules et des petites particules sont très différents. Ainsi à 800 °C le temps de passage dans le four à chute est de 0,55 s pour le lot GP

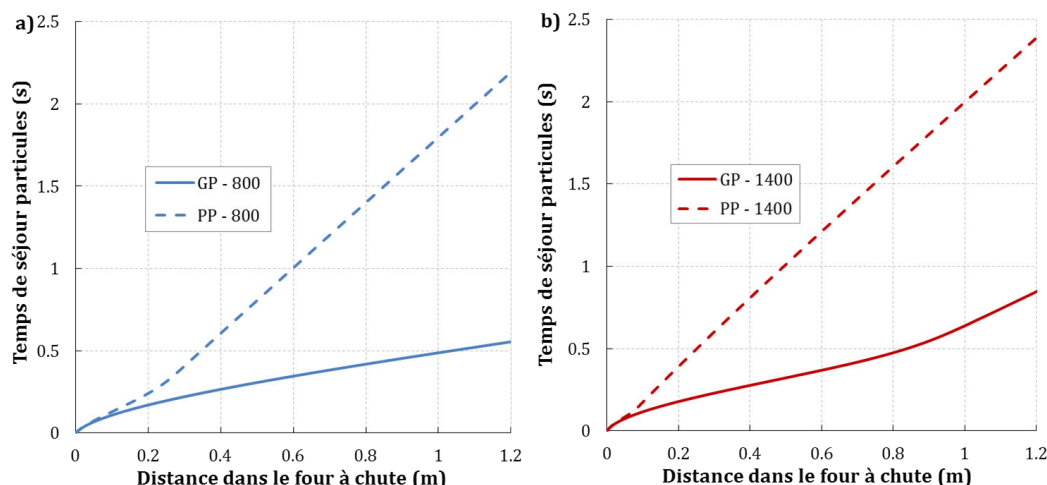


FIGURE 5.12 – Temps de passage des particules calculés avec le modèle GASPARGP pour les lots PP et GP pour des températures de paroi de 800 a) et 1400 °C b) en fonction de la distance parcourue dans le four à chute

et de 2,19 s pour le lot PP. À 1400 °C le temps de passage des particules est de 0,84 s pour le lot GP et de 2,35 s pour le lot PP. Le temps de passage plus faible des particules GP est une cause de leur moins bonne conversion.

Rendements en espèces gazeuses pour le lot GP

Les rendements en espèces gazeuses expérimentaux et simulés sont présentés dans la figure 5.13 en fonction de la température.

Les rendements en H_2 , CO , H_2O , CO_2 , CH_4 , C_2H_2 et C_2H_4 sont très bien reproduits par le modèle GP sur toute la gamme de température alors que ceux en C_2H_6 sont largement sous-estimés et ceux en C_6H_6 sont surestimés. Hormis ces deux espèces minoritaires, le modèle GASPARGP permet donc de simuler de manière très satisfaisante les rendements en char (Figure 5.8) et en espèces gazeuses sur toute la plage de température pour le lot GP.

Les rendements en espèces gazeuses, expérimentaux et simulés, pour les essais en présence de O_2 sont présentés en annexe E.2. Comme pour la pyrolyse, l'accord entre expériences et simulations est très satisfaisant. Les différences de rendements observés précédemment entre lots PP et GP (Figures 5.5 et 5.6) peuvent donc être reproduites avec la même description des phénomènes chimiques mise en œuvre pour la modélisation des essais avec le lot PP (Chapitre 4) associée à une description adaptée des limitations physiques et thermiques de la pyrolyse introduite dans GASPARGP.

Des calculs exploratoires ont été menés pour estimer le temps minimal nécessaire pour que la pyrolyse de la biomasse soit complète, pour des tailles de particules de 250 à 2000 μm et des températures allant de 800 à 1400 °C. Ces résultats sont présentés dans l'annexe F.

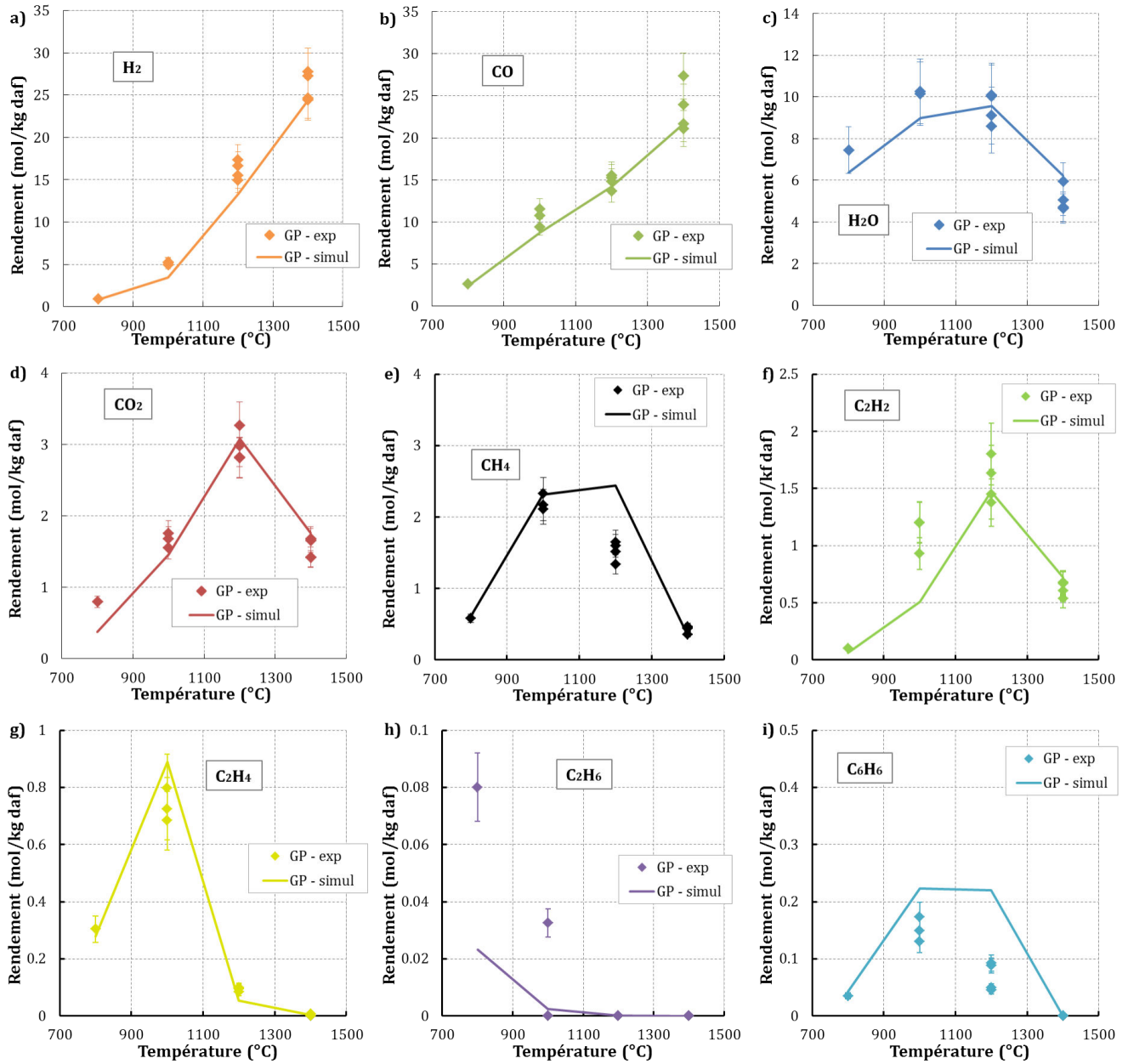


FIGURE 5.13 – Rendements molaires expérimentaux et simulés en H_2 a), CO b), H_2O c), CO_2 d), CH_4 e), C_2H_2 f), C_2H_4 g), C_2H_6 h) et C_6H_6 i) en fonction de la température

5.3 Conclusion

Dans ce chapitre, l'influence de la taille de particule en atmosphère neutre et en présence de O_2 ont été étudiés entre 800 et 1400 °C. Les gammes de tailles de particules utilisées sont $[315-450] \mu m$ et $[1,12-1,25] mm$.

Nous avons observé que la conversion des grosses particules était moins avancée que celle des petites particules entre 800 et 1200 °C, ce qui a été mis en évidence en particulier avec des rendements en solide résiduel nettement plus élevés et l'observation de particules dont le cœur n'était pas pyrolysé. Contrairement au modèle PP qui ne modélise pas les transferts thermiques dans la particule, le modèle GASPARGP permet de reproduire de manière très satisfaisante les rendements expérimentaux en char et en espèces gazeuses. En nous basant sur les résultats de simulation avec GASPARGP, nous avons montré que la taille de particule influençait la vitesse apparente de pyrolyse via plusieurs phénomènes liés les uns aux autres :

1. la vitesse de glissement, qui dépend de la taille de particule et de leur masse volumique, et qui influence le temps de passage des particules ;
2. les transferts thermiques internes qui dépendent de la taille de particule et qui influencent la température de la particule, donc la vitesse de pyrolyse ;
3. la puissance apportée par la convection et le rayonnement qui dépend de la taille de particule et qui influence la température de la particule donc la vitesse de pyrolyse.

La prise en compte de ces différents phénomènes limitants associée à la description des phénomènes chimiques déjà mise en oeuvre dans GASPARGP (Chapitre 4), permet donc de bien reproduire les résultats expérimentaux du four à chute.

Chapitre 6

Étude de la gazéification en RFE pilote

L'objectif de ce travail de thèse étant de modéliser le fonctionnement d'un RFE, nous avons cherché à réaliser des essais de gazéification en RFE pilote. Nous avons ainsi pu mener une campagne dans le réacteur de SP-ETC à Piteå (Suède), dans le cadre du projet européen BRISK Transnational Access (<http://briskeu.com/>). Les objectifs de ces essais en RFE pilote étaient 1) de produire des résultats expérimentaux originaux et, 2) de confronter ces résultats à ceux du modèle GASPARG. Les paramètres que nous avons choisis d'étudier sont la quantité de O_2 injectée (λ), la taille de particules et la pression.

Dans la première partie du chapitre, le RFE pilote, la biomasse et les conditions opératoires sont présentés, suivis des résultats expérimentaux dans la deuxième partie. Finalement, la validité du modèle GASPARG PP modifié afin de simuler le RFE pilote est testée dans la troisième partie.

6.1 Présentation du RFE pilote, de la biomasse utilisée et des conditions opératoires

6.1.1 Présentation du RFE Pilote

Le schéma du RFE pilote a été présenté précédemment dans la figure 1.29 (p. 46). Ce premier paragraphe est un rappel de la description donnée précédemment dans le paragraphe 1.3.2. Ce RFE est alimenté en O_2 pur et peut fonctionner entre 1000 et 1500 °C, jusqu'à 7 bara pour une puissance maximale de 1 MW_{th}, ce qui correspond à un débit de 200 kg.h⁻¹ environ pour du bois ayant les caractéristiques de celui utilisé pour cette étude. Les dimensions du réacteur, dont les parois internes sont constituées de céramiques réfractaires, sont de 0,52 m de diamètre interne et 1,67 m de longueur. Les 2 lock-hoppers sont remplis de biomasse avant chaque essai. La biomasse est transportée vers le RFE avec un débit préalablement calibré. La procédure de calibration est détaillée dans le paragraphe 6.1.4. La biomasse est ensuite injectée dans le gazéifieur avec du O_2 et un petit débit de N_2 . Une caméra permet de visualiser la flamme et le fond du réacteur. La température dans le réacteur est mesurée par 5 thermocouples disposés sur trois niveaux (1 en haut, 3 à mi-hauteur, 1 en bas). Ils dépassent des parois de 2 cm environ. Ces thermocouples sont de type S, et sont protégés par une capsule en céramique. Les produits de gazéification sont ensuite refroidis par une trempe à l'eau avec deux niveaux de spray et un bullage dans de l'eau liquide. La majeure partie du solide (char, suies, slag) reste dans l'eau de

la trempe et peut être récupérée en fin d'essais. Il est aussi possible de réaliser des prélèvements de l'eau de trempe en cours d'essais à l'aide d'une canne de prélèvement dont l'extrémité se situe à environ 6 cm en dessous du niveau de l'eau de trempe. Deux thermocouples permettent de mesurer la température dans la zone de trempe. Une partie du flux de gaz est envoyée vers un μ GC pour quantifier le CO, CO₂, H₂, CH₄, C₂H₂ et C₂H₄. Le reste du gaz est envoyé vers une torchère. Il est possible de réaliser des prélèvements ponctuels de gaz dans des sacs de prélèvement afin d'analyser d'autres espèces tel que le C₆H₆ par GC-FID. Les débits de gaz produits sont calculés en utilisant de l'hélium comme traceur. Il est introduit dans le RFE avec un débit de 4 NL.min⁻¹. Le débit molaire de l'espèce gazeuse i est alors calculée à l'aide de l'équation 6.1.

$$\dot{n}_i = x_i \frac{\dot{n}_{He}}{x_{He}} \quad (6.1)$$

Avec \dot{n}_i le débit molaire de i et x_i la fraction molaire de i dans le gaz mesurée par μ GC.

6.1.2 Choix de la biomasse

Nous avons choisi d'utiliser du hêtre, l'essence de bois avec laquelle le modèle GASPARG a été validé. De plus, cette biomasse n'avait pas encore été étudiée en RFE pilote. Pour étudier l'influence de la taille de particule, il n'était pas possible de tamiser plusieurs centaines de kg de poudre de hêtre pour sélectionner des gammes granulométriques étroites. Nous avons donc choisi 2 lots de poudres de hêtre de granulométrie différente vendus par Lignex (à Patornay, Jura). Les distributions de tailles de particules de ces deux poudres sont données sur les figures 6.1 a) et b). Elles sont désignées par leur nom commercial LX-R-355 et LX-30-B.

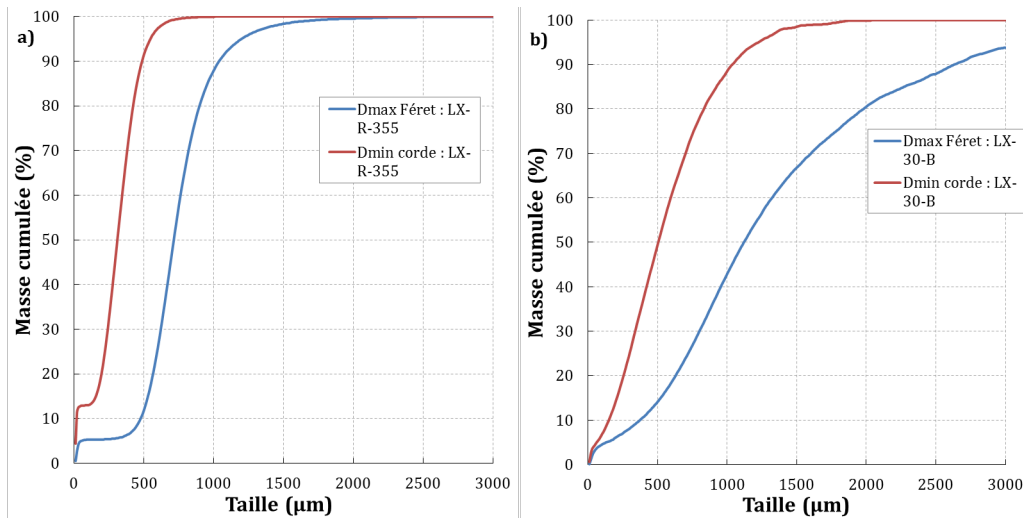


FIGURE 6.1 – Granulométrie des deux lots de particules utilisés en RFE : LX-R-355 a) et LX-30-B b)

La distribution de taille de particule du lot LX-R-355 est particulièrement étroite avec $D_{50} = 310 \mu\text{m}$ et $D_{90} = 490 \mu\text{m}$ pour le diamètre de corde minimal, et $D_{50} = 715 \mu\text{m}$ et $D_{90} = 1040 \mu\text{m}$ pour le diamètre de Férét maximal. Cette distribution est très proche de celle des petites particules utilisées lors des essais en four à chute. La distribution de taille de particule du lot

LX-30-B est plus large et la taille des particules est globalement plus grande. Ainsi, pour le diamètre de corde minimal, on mesure $D_{50} = 510 \mu\text{m}$ et $D_{90} = 1040 \mu\text{m}$, et pour le diamètre de Féret maximal, $D_{50} = 1120 \mu\text{m}$ et $D_{90} = 2630 \mu\text{m}$. Cette distribution de taille de particule est différente de celle du lot de grosses particules utilisées dans le four à chute. On peut noter qu'environ 40 % en masse des particules du lot LX-30-B ont un diamètre de corde minimal plus grand que les particules du lot LX-R-355.

Les analyses de ces deux poudres sont données dans le tableau 6.1.

��chantillon	LX-R-355	LX-30-B
C (%m db)	49,5	49,5
H (%m db)	6,02	5,93
O* (%m db)	43,8	43,6
N (%m db)	< 0,3	< 0,3
S (mg.kg ⁻¹ db)	135	135
Taux de cendres �� 550 ��C (%m db)	0,64	0,96
Humidité (%m)	9,2	7,8
PCI (MJ.kg ⁻¹)	16,6	16,5

* calculé par différence

Tableau 6.1 – Composition de la biomasse gazéifiée en RFE pilote

On constate qu'il n'y a que très peu de différences de composition entre les deux biomasses. La principale différence entre les deux lots de poudres de hêtre est donc la distribution de taille de particule.

6.1.3 Conditions opératoires

Hormis la taille de particule, les deux autres paramètres étudiés sont la quantité de O₂ injectée (λ) et la pression. Trois valeurs de λ ont été étudiées : $\lambda = 0,27 - 0,36 - 0,45$. Ces valeurs ont été choisies car elles sont représentatives de conditions opératoires d'un RFE industriel ; rappelons aussi que le modèle GASP  R a été validé dans cette gamme de λ . On peut noter que le RFE étant autothermique, la variation de λ fait aussi varier la température moyenne du réacteur. Nous avons aussi étudié l'influence de la pression en réalisant des essais à 2 et 7 bara, qui sont les pressions minimale et maximale qu'il était possible d'étudier dans ce RFE. Le tableau 6.2 présente les conditions des différents essais réalisés.

Tous les essais ont été menés avec un débit de biomasse d'environ 90 kg.h⁻¹, soit une puissance injectée de 415 kW. On notera que le temps de séjour du gaz est influencé par la pression et qu'il est 3,5 fois plus long à 7 bara qu'à 2 bara pour une même température. Dans les conditions opératoires explorées, le temps de séjour moyen du gaz, estimé en considérant la température moyenne au milieu du RFE et le débit de gaz mesuré en sortie, varie entre 3,5 et 5,8 s à 2 bara selon la valeur de λ et il est de 16,3 s environ à 7 bara et $\lambda = 0,36$.

Lot de particules	λ	Pression (bara)
LX-R-355	0,27 - 0,36 - 0,45	2
	0,36	7
LX-30-B	0,27 - 0,36 - 0,45	2
	0,36	7

Tableau 6.2 – Conditions opératoires des essais en RFE pilote

6.1.4 Procédure d'essai

La figure 6.2 présente l'évolution de la température du réacteur lors des différentes étapes d'une journée d'essai.

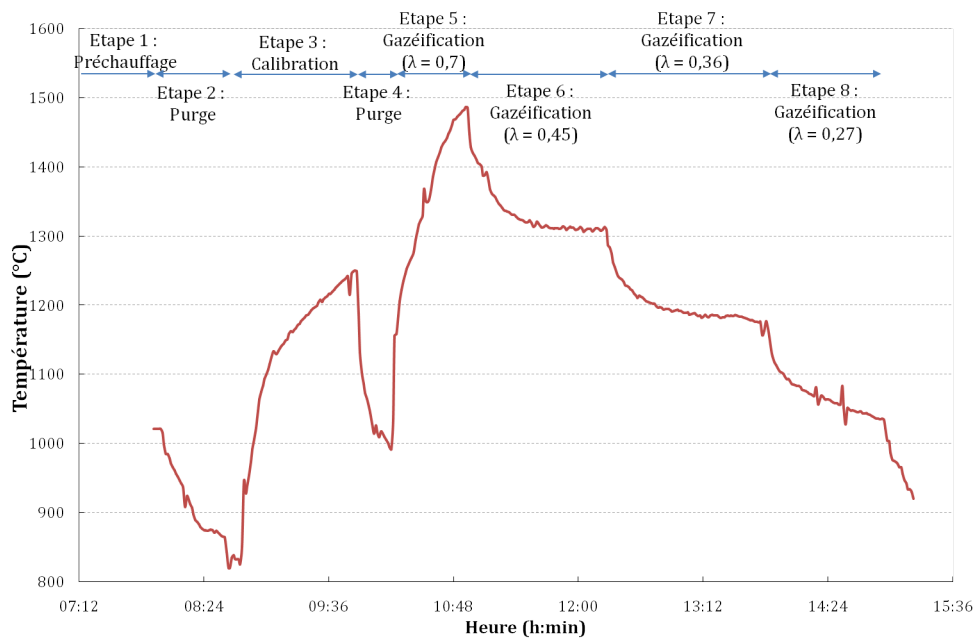


FIGURE 6.2 – Évolution de la température moyenne au milieu du RFE lors d'une journée d'essai

La veille de la journée d'essai le réacteur est préchauffé par un préchauffeur électrique (Kanthal Tubothal, 27kW) - période non représentée sur la figure 6.2 - à la vitesse de 100 °C/h. Le préchauffeur est retiré le lendemain matin, une fois que la température atteint environ 1000 °C (étape 1). Le réacteur est alors inerté par du N_2 pour des raisons de sécurité, puis pressurisé jusqu'à la valeur visée pour la journée d'essai (étape 2). L'étape suivante consiste à calibrer le débit d'injection de la biomasse (étape 3) car il n'est pas mesuré par pesée lors de l'injection. Pour ce faire la biomasse est injectée dans le réacteur en mode combustion ($\lambda = 1,35$) avec un débit constant. La température du réacteur augmente alors assez brutalement. Durant cette phase de combustion, les débits de production du CO_2 et du CO sont mesurés. En faisant l'hypothèse que la biomasse est totalement convertie en CO_2 et en CO , le débit de carbone en entrée est égal au débit de carbone mesuré dans le CO_2 et le CO . Connaissant la composition de la biomasse en carbone on peut aisément en déduire le débit de biomasse injecté

avec l'équation 6.2.

$$\dot{m}_{biomasse} = \frac{(\dot{n}_{CO} + \dot{n}_{CO_2})M_C}{\%C(1 - W)} \quad (6.2)$$

Avec $\dot{m}_{biomasse}$ le débit massique de biomasse injecté en kg.s^{-1} , \dot{n}_i le débit molaire en i en mol.s^{-1} , M_C la masse molaire du carbone en kg.mol^{-1} , $\%C$ la fraction massique de carbone de la biomasse sèche et W l'humidité de la biomasse. Cette calibration est réalisée pour chaque nouvelle journée d'essai. Après la calibration, le réacteur est de nouveau inerté par du N_2 pour des raisons de sécurité (étape 4).

La biomasse est ensuite injectée au débit de consigne. Afin de chauffer le réacteur un peu plus vite on injecte d'abord une quantité de O_2 supérieure à la valeur visée pour l'essai (étape 5). Les essais aux conditions opératoires définies sont ensuite réalisés durant les étapes 6, 7 et 8. Les essais sont toujours réalisés en allant du λ le plus élevé vers le plus faible ; la valeur de la consigne de λ est modifiée lorsque la température et la composition sont stables pendant au moins 20 min. Les résultats présentés dans le paragraphe suivant sont calculés en faisant la moyenne des mesures obtenues lors de ces 20 dernières minutes.

6.2 Résultats expérimentaux

6.2.1 Évolution de la température dans le réacteur

Comme nous l'avons déjà mentionné, ce RFE pilote est autothermique, ce qui signifie qu'il est chauffé par la combustion d'une partie de la biomasse injectée. La température du réacteur dépend donc directement de λ . La figure 6.3 présente la moyenne des températures mesurées par les trois thermocouples disposés à mi-hauteur dans le réacteur, en fonction de λ pour les différentes conditions étudiées. Dans ce chapitre les barres d'erreur représentent toujours la dispersion des mesures. Celle-ci est évaluée en prenant les valeurs minimales et maximales mesurées lors des 20 dernières minutes de chaque essai.

Les essais à 2 bara montrent que, comme attendu, la température au milieu du réacteur augmente avec λ . On peut remarquer qu'il n'y a pas de différence significative de température entre les deux lots de particules de tailles différentes. La température moyenne mesurée est de 1040°C pour $\lambda = 0,27$ et de 1305°C pour $\lambda = 0,45$. Il semble que la température soit 20 à 30°C plus faible lors des essais à 7 bara pour $\lambda = 0,36$. Ces écarts de température restent faibles et peu significatifs. L'augmentation de la température dans le réacteur avec λ est simplement due aux réactions de combustion exothermiques.

La figure 6.4 présente l'évolution de la température mesurée le long du réacteur pour différentes conditions opératoires. Seuls les résultats obtenus lors de la gazéification du lot LX-R-355 sont présentés.

La température mesurée à mi-hauteur dans le réacteur est toujours la plus élevée. L'écart entre la température maximale et minimale mesurée le long du réacteur est de 60°C pour $\lambda = 0,45$ et de 30°C pour $\lambda = 0,27$. Ces écarts sont relativement faibles même s'il sont significatifs. Le fait que la température soit plus faible en bas du réacteur est certainement due au fait que l'on est proche du fond du réacteur dont la partie conique est refroidie par aspersion (voir figure 1.29). Le fait que la température en haut du réacteur soit plus faible qu'au milieu est moins

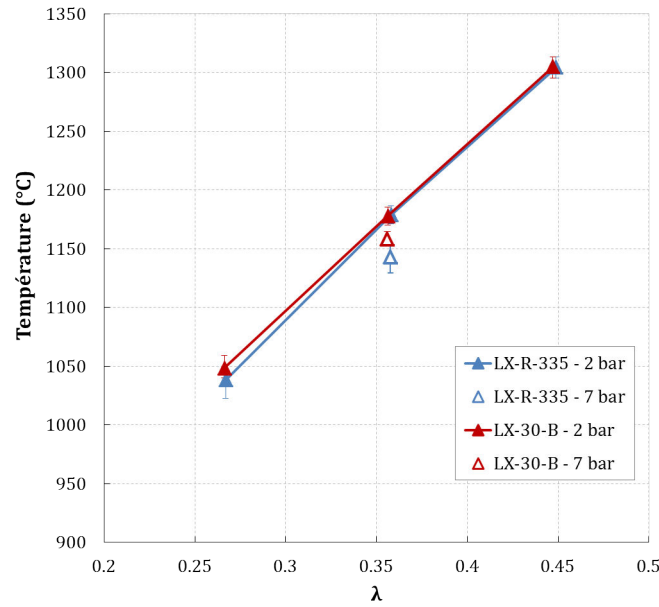


FIGURE 6.3 – Température moyenne mesurée à mi-hauteur dans le réacteur en fonction de λ

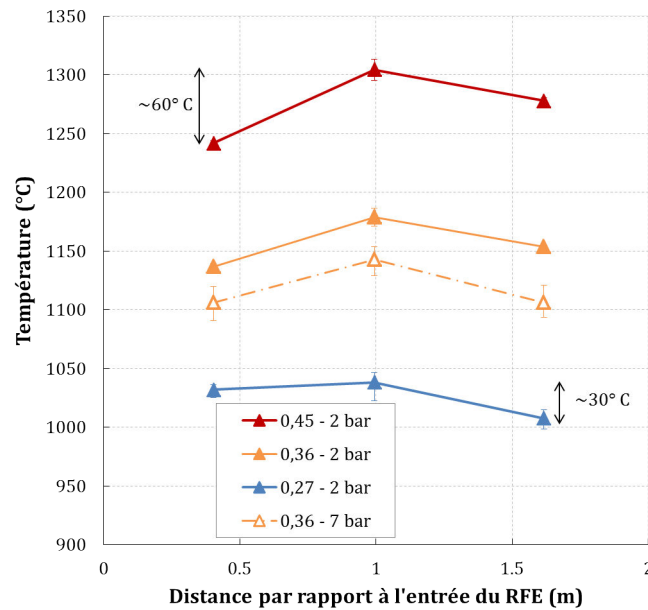


FIGURE 6.4 – Température mesurée en haut, au milieu et en bas du réacteur pour les 4 essais réalisés avec le lot LX-R-355 ($\lambda = 0,27 - 0,36 - 0,45$ à 2 bara et $\lambda = 0,36$ à 7 bara)

évident à expliquer puisqu'on est plus proche de la flamme en haut du réacteur. Il est possible que cela soit dû à la recirculation du gaz qui crée un point légèrement plus froid au niveau de la paroi en haut du réacteur (Gebrewold 2010).

6.2.2 Conversion du carbone de la biomasse en gaz

La conversion du carbone de la biomasse en gaz est représentée dans la figure 6.5 en fonction de λ .

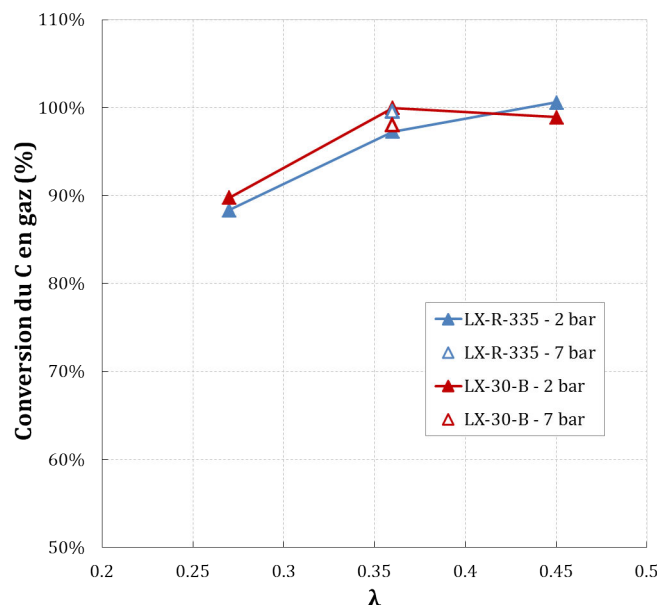


FIGURE 6.5 – Conversion du carbone de la biomasse en gaz en fonction de λ

On constate tout d'abord que la pression et la taille de particules n'ont pas d'influence significative sur la conversion du carbone de la biomasse en gaz. Celle-ci augmente de 89% à environ 98 % lorsque λ augmente de 0,27 à 0,36 et reste stable lorsque λ augmente jusqu'à 0,45. Ainsi le carbone de la biomasse est quasiment totalement converti en gaz à partir de $\lambda = 0,36$.

Afin d'observer la nature du solide produit en sortie de réacteur, des prélèvements de l'eau de trempe ont été réalisés à l'aide de la canne de prélèvement décrite précédemment. L'eau prélevée était trouble du fait de la présence de particules. Nous avons observé que le temps de décantation de ces particules était plus faible lorsqu'elles avaient été formées à $\lambda = 0,27$. Nous pensons que cela est dû à la présence d'une moins grande quantité de suies. Cette eau a ensuite été filtrée de façon à récupérer le solide en suspension et les échantillons ont été pesés. Le filtrat a été observé au microscope et nous avons constaté la présence de particules de char dans tous les échantillons. Connaissant le débit d'eau injecté au niveau des sprays de la trempe nous avons calculé le rendement massique en solide. Ces rendements massiques sont présentés dans le tableau 6.3. Nous n'avons pas effectué de prélèvement lors des essais à 2 bara avec le lot LX-R-355.

On remarque que la quantité de solide récupérée diminue lorsque λ augmente (lot LX-30-B, 2 bara), ce qui est cohérent avec l'évolution de la conversion du carbone en gaz. En revanche les valeurs de rendement ne sont pas cohérentes avec la conversion du carbone en gaz. Par exemple pour $\lambda = 0,27$ à 2 bara, 89 % du carbone est converti en gaz (figure 6.5). Le rendement massique en solide résiduel devrait donc être de 5,4 % si l'on suppose que ce solide n'est composé que de carbone et que la fraction de carbone dans les goudrons est négligeable. Or, notre estimation avec l'eau de trempe n'est que de 0,92 %. Les prélèvements de l'eau de trempe permettent donc

λ	LX-R-355, 7 bara	LX-30-B, 2 bara	LX-30-B, 7 bara
0,27	-	0,92 %	-
0,36	0,12 %	0,39 %	0,23 %
0,45	-	0,24 %	-

Tableau 6.3 – Rendements massiques en solide (g.g^{-1} db) calculés à partir de prélèvements de l'eau de trempe

d'avoir une information qualitative mais pas quantitative sur la production de solide. Cela peut être dû au fait qu'une partie des suies n'est pas capturée dans l'eau de la trempe et reste dans le gaz comme l'a observé Wiinikka *et al.* (2014).

Pour les essais avec le lot LX-30-B qui a une distribution de tailles de particules plus large que le lot LX-R-335, nous avons observé la présence de grosses particules de solide à peine pyrolysées comme le montre la figure 6.6. Ceci n'a pas été observé avec le lot LX-R-355. Il semble donc que certaines particules de biomasse aient un temps de séjour trop court dans le RFE pour être complètement pyrolysées. Cependant, comme nous l'avons montré précédemment, cela n'a pas d'influence significative sur la conversion globale de la biomasse en gaz.



FIGURE 6.6 – Photographie de particules de char échantillonnées dans l'eau de la trempe durant la gazéification du lot LX-30-B (2 bara, $\lambda = 0,27$)

L'augmentation de λ , et donc de la température, a pour effet d'améliorer la conversion du solide. Cela peut être dû à différents phénomènes comme l'amélioration de la gazéification et de la combustion du char et des suies ou la combustion des goudrons. Nous pouvons remarquer que la conversion du carbone en gaz observée en RFE est supérieure à celle observée en four à chute pour les mêmes gammes de λ et de température. Ces points sont discutés dans la section 6.3 avec les résultats de modélisation.

6.2.3 Rendements en espèces gazeuses

La figure 6.7 présente les rendements expérimentaux en espèces gazeuses principales en fonction de λ , pour les différentes conditions opératoires étudiées. Ont été rajoutées les valeurs obtenues à l'équilibre thermodynamique.

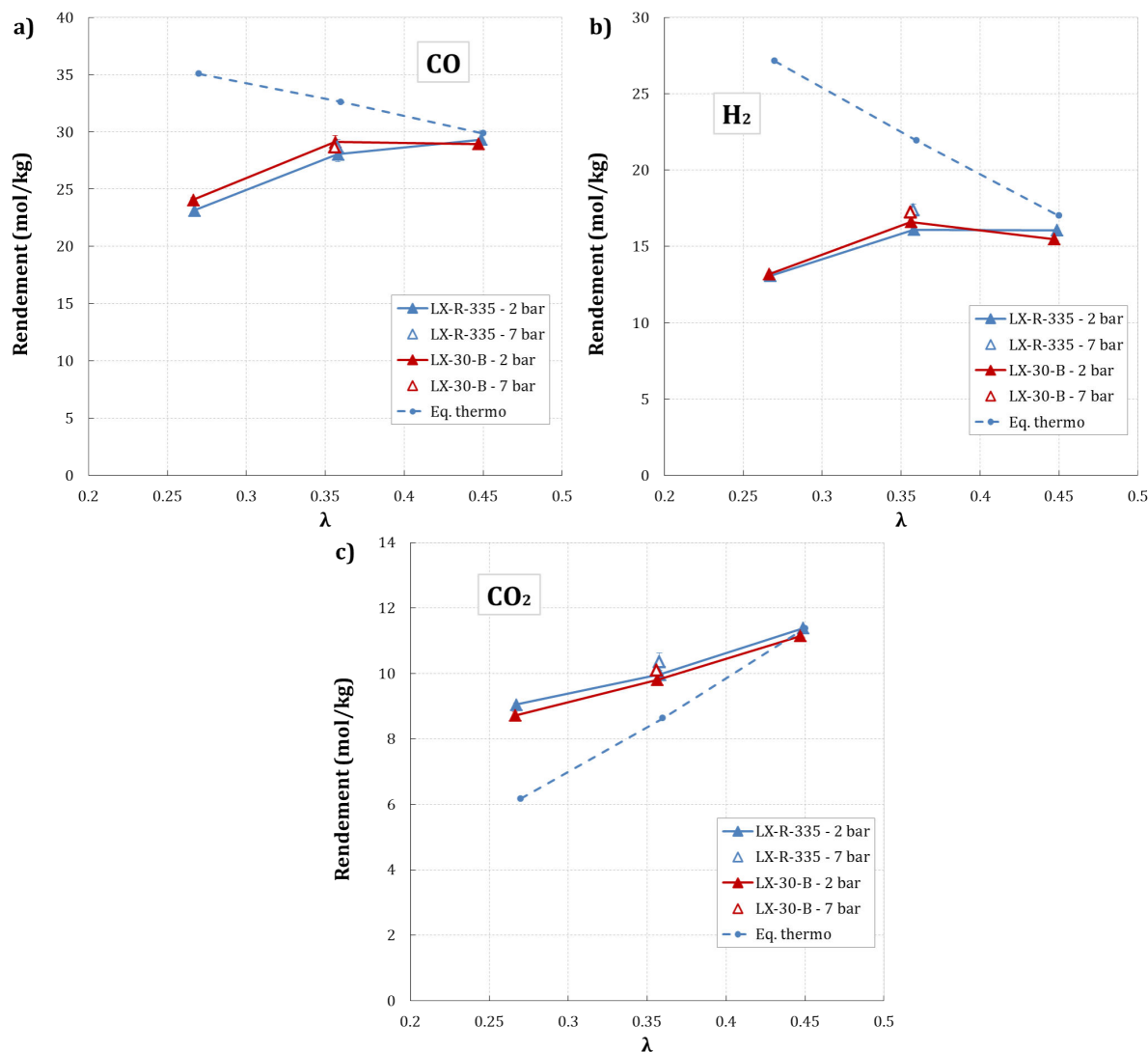


FIGURE 6.7 – Rendements molaires en CO a), H₂ b) et CO₂ c) en fonction de λ (résultats expérimentaux et calculs à l'équilibre thermodynamique)

Les rendements expérimentaux en CO, H₂ et CO₂ ne sont pas significativement influencés par le lot de particules. À 2 bara, le rendement en CO augmente de 23 à 29 mol.kg⁻¹ daf lorsque λ augmente de 0,27 à 0,36 puis il reste relativement stable. Le rendement en H₂ suit la même tendance en fonction de λ avec une augmentation du rendement de 13 à 17 mol.kg⁻¹ daf entre 0,27 et 0,36 puis une stagnation. L'augmentation de la pression semble légèrement augmenter le rendement en H₂ pour un lambda de 0,36, mais l'écart n'est pas forcément significatif. Le rendement en CO₂ augmente avec λ et passe de 9 à 11 mol.kg⁻¹ daf lorsque λ augmente de 0,27 à 0,45.

L'augmentation du rendement en CO et en H₂ lorsque λ augmente de 0,27 à 0,36, peut être due à la gazéification du char. En effet nous avons vu que la conversion du carbone en gaz augmentait sur cette plage de λ , et que la quantité de solide observée diminuait, sûrement du fait des réactions de gazéification et peut-être de combustion. L'augmentation du rendement en CO₂ avec λ est probablement due aux réactions de combustion. Nous avons vu avec les essais en four à chute que la réaction de gaz à l'eau jouait un rôle particulièrement important, et qu'elle atteignait l'équilibre thermodynamique à partir de 1200 °C pour un temps de séjour du gaz de 4 s environ. Étant donné qu'il n'est pas possible de mesurer la quantité de H₂O produite dans le RFE, nous n'avons pas pu calculer la constante de la réaction de gaz à l'eau. Cependant, il est intéressant de noter que l'équilibre thermodynamique est quasiment atteint en sortie de réacteur pour $\lambda = 0,45$. À fortiori, la réaction de gaz à l'eau est alors elle aussi à l'équilibre.

La figure 6.8 présente les rendements expérimentaux en CH₄, C₂H₂, C₂H₄ et C₆H₆ en fonction de λ . Les valeurs obtenues à l'équilibre thermodynamique ont aussi été ajoutées.

Comme pour les gaz principaux, les rendements de ces espèces ne sont pas significativement influencés par le lot de particules. À 2 bara, les rendements en CH₄ et en C₂H₂ diminuent quasi-linéairement de 3,1 à 0,7 et de 0,22 à 0,06 mol.kg⁻¹ daf respectivement lorsque λ augmente de 0,27 à 0,45. Les rendements en C₂H₄ et en C₆H₆ diminuent de 0,4 à 0,017 et de 0,11 à 0,006 mol.kg⁻¹ daf lorsque λ augmente de 0,27 à 0,45. Cette diminution peut s'expliquer à la fois par l'augmentation de λ et de la température. Ainsi ces gaz sont consommés par les réactions de combustion lorsque λ augmente et ils sont sans doute aussi plus craqués du fait de l'augmentation de la température.

Comme pour les gaz majoritaires, le rendement en CH₄ ne dépend pas de la pression. Par contre les rendements en C₂H₂, C₂H₄ et C₆H₆ sont plus faibles à 7 bara qu'à 2 bara pour un λ de 0,36. Ceci peut être dû à la pression elle-même, mais aussi au plus long temps de passage du gaz pour les essais à 7 bara. On peut donc se demander si la diminution des rendements en C₂H₂, C₂H₄ et C₆H₆ lorsque la pression augmente est due à l'augmentation de la pression ou au temps de séjour plus long du gaz dans le RFE. Nous n'avons pas les moyens de distinguer l'influence de ces deux paramètres à partir des résultats expérimentaux. Nous avons essayé d'apporter des éléments de réponse à l'aide du modèle GASPAR dans le paragraphe 6.3.2.

Les prédictions à l'équilibre thermodynamique donnent des rendements nuls ou quasi-nuls pour toutes ces espèces dans toutes les conditions. Les espèces minoritaires ne sont donc jamais à l'équilibre thermodynamique.

Les performances du RFE sont évaluées avec le rendement sur gaz froid en prenant en compte tous les gaz mesurés ($\eta_{gf-elec}$), ou avec le rendement sur gaz froid en ne prenant en compte que le H₂ et le CO produits ($\eta_{gf-fuel}$) (définition dans la section 1.3). La première définition est plus adaptée pour évaluer les performances du procédé si la totalité du gaz est utilisée dans une turbine à gaz par exemple, et la seconde définition est utilisée pour évaluer les performances du réacteur pour la production de biocarburant. Les rendements $\eta_{gf-elec}$ et $\eta_{gf-fuel}$ sont présentés dans les figures 6.9 a) et b) en fonction de λ .

Le rendement sur gaz froid $\eta_{gf-elec}$ est stable aux alentours de 79 % entre 0,27 et 0,36, puis il diminue légèrement à 75 % lorsque λ augmente jusqu'à 0,45. Cela est dû au fait que la production de gaz augmente avec λ alors que le PCI du gaz diminue comme cela est présenté

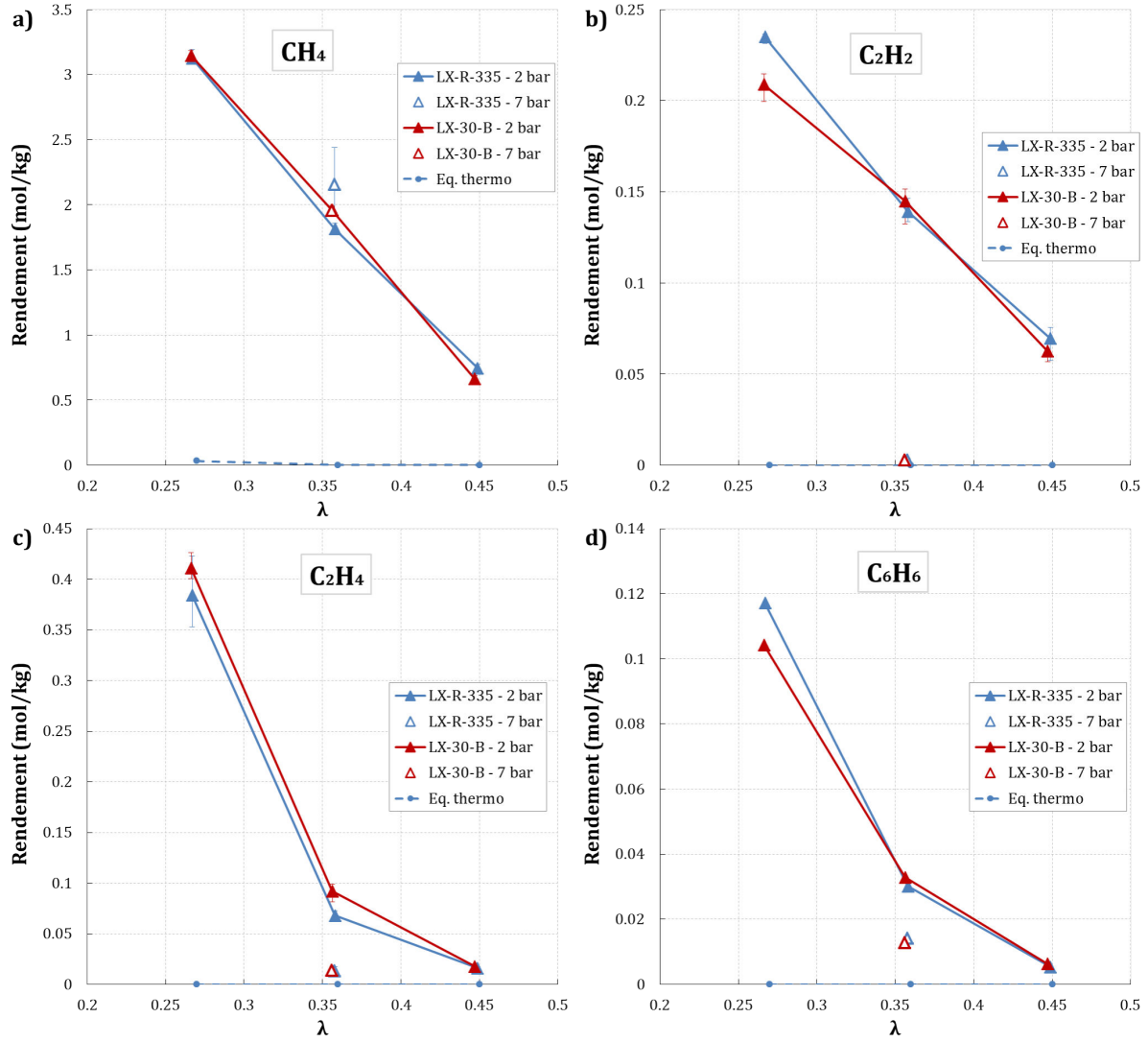


FIGURE 6.8 – Rendements en CH_4 a), C_2H_2 b), C_2H_4 c) et C_6H_6 d) en fonction de λ (résultats expérimentaux et calculs à l'équilibre thermodynamique)

sur la figure 6.10. Pour simplifier la lecture de cette figure, seuls les résultats des essais de gazéification avec le lot LX-R-355 à 2 bar sont présentés, mais les tendances sont identiques dans les autres conditions opératoires. L'augmentation du débit de gaz de synthèse et la diminution de son PCI se compensent entre $\lambda = 0,27$ et $0,36$; au-delà de $\lambda = 0,36$, le PCI diminue plus vite que la production de gaz de synthèse, ce qui fait chuter $\eta_{gf-elec}$.

Le rendement sur gaz froid $\eta_{gf-fuel}$ augmente de 57 à 69 % entre 0,27 et 0,36, puis augmente plus modérément à 71 % lorsque λ augmente jusqu'à 0,45. Cela est dû au fait que la production de gaz et le $\text{PCI}_{\text{CO}+\text{H}_2}$ augmentent entre $\lambda = 0,27$ et $0,36$. Puis le $\text{PCI}_{\text{CO}+\text{H}_2}$ stagne alors que le débit de gaz de synthèse augmente légèrement entre 0,36 et 0,45, ce qui explique la légère augmentation de $\eta_{gf-fuel}$.

Du point de vue du procédé de production de biocarburant, il est intéressant de noter que le rendement sur gaz froid $\eta_{gf-fuel}$ est relativement stable sur un plage de λ comprise entre

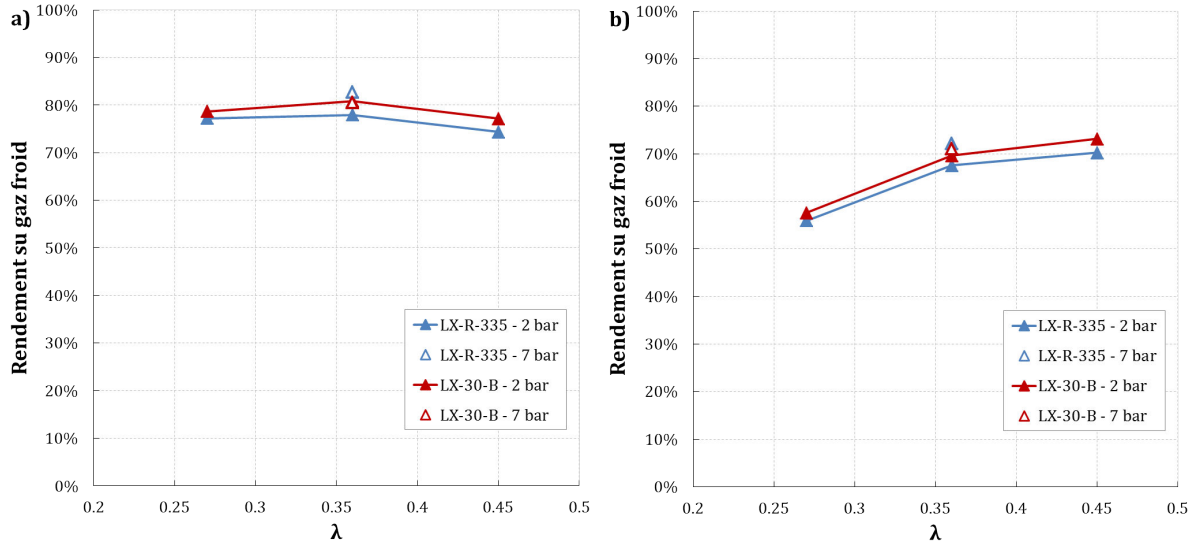


FIGURE 6.9 – Rendements sur gaz froid calculé en prenant en compte tous les gaz combustibles a) et en prenant en compte le H_2 et le CO uniquement b) en fonction de λ

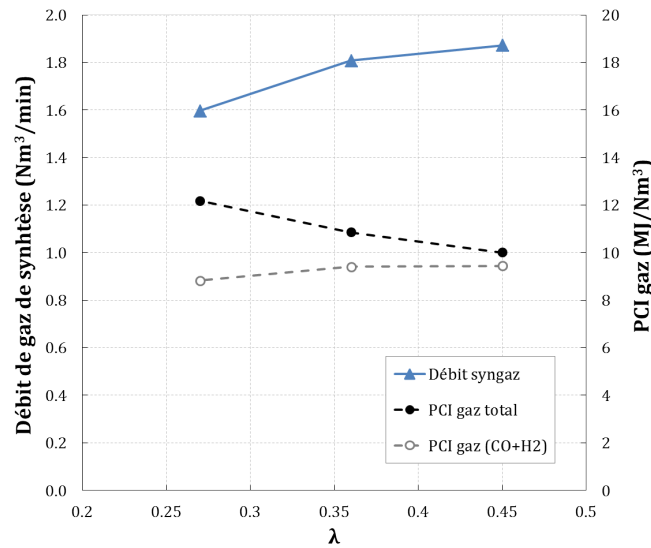


FIGURE 6.10 – Débit volumique et PCI du gaz de synthèse produit en fonction de λ lors des essais de gazéification du lot LX-R-355 à 2 bara

0,36 et 0,45, et peut-être au-delà. Cela peut constituer un avantage pour le pilotage de ce type de réacteur, puisqu'une faible variation de λ dans cette gamme n'entraînera pas une chute des performances du procédé.

6.3 Modélisation et simulation des essais en RFE pilote

Une première approche de la modélisation de ces essais a été réalisée en modifiant le modèle GASPAP PP. Cette version nommée GASPAP RFE, intègre 2 modifications : la première

concerne les transferts radiatifs entre le four et les particules. En effet, l'hypothèse, utilisée dans GASPAR PP, d'un flux de particules très dispersées n'est plus pertinente pour la modélisation du RFE pilote. Nous avons donc considéré un flux dense de particules, ce qui a une influence sur le calcul des facteurs de forme utilisés pour la modélisation des transferts radiatifs. Le détail de cette modification est donné dans l'annexe G. La seconde modification concerne les transferts de chaleur convectif entre la paroi et le gaz (h_{fe}). Nous avons vu dans la section 3.3 que h_{fe} était fixé à $4000 \text{ W.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$ pour permettre de reproduire le profil expérimental de température dans le four à chute. Étant donné que le four à chute et le RFE sont différents (régime d'écoulement, matériaux des parois), il est probable que ce coefficient ne soit pas adapté. Pour la modélisation du RFE pilote, nous avons donc ajusté ce paramètre afin d'obtenir des résultats proches de l'expérience et nous avons choisi la valeur : $h_{fe} = 4.10^5 \text{ W.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$. Cette valeur conduit à une estimation de la température maximale dans le réacteur de $2320 \text{ }^\circ\text{C}$ environ, qui est proche de la valeur déterminée par un modèle CFD du réacteur (Gebrewold 2010). Une analyse de sensibilité de ce paramètre a été réalisée et les résultats sont présentés dans la section H.1. Enfin, le modèle GASPAR n'ayant pas été prévu pour modéliser un réacteur autothermique, nous avons fixé la température des parois à la température mesurée à mi-hauteur dans le RFE. Une étude paramétrique sur la valeur de la température de paroi est présentée en Annexe H.2. Les résultats de cette étude paramétrique montrent finalement que le choix de la température à mi-hauteur semble être le mieux adapté.

Étant donné que l'on n'observe pas expérimentalement d'influence du lot de particules, nous avons choisi de modéliser les essais réalisés avec le lot LX-R-355 en prenant une taille de particule égale au D_{50} du diamètre de corde minimal, soit $d_p = 310 \text{ }\mu\text{m}$. Le débit de biomasse est fixé à 90 kg.h^{-1} . Les autres conditions de calcul sont données dans le tableau 6.4.

Pression (bara)	λ	Température de la paroi ($^\circ\text{C}$)	Débit de gaz total en entrée ($\text{Nm}^3.\text{min}^{-1}$)	Fraction volumique de O_2 en entrée (%)
2	0,27	1038	0,426	79,4
	0,36	1178	0,539	84,3
	0,45	1304	0,652	87,4
7	0,36	1143	0,548	82,8

Tableau 6.4 – Paramètres de calculs pour la simulation des essais en RFE pilote

Dans un premier temps les conversions du carbone en gaz obtenues avec GASPAR RFE sont présentées avec une discussion sur la différence observée entre le RFE et le four à chute. Les rendements en espèces gazeuses obtenus par le modèle sont ensuite comparés aux valeurs expérimentales avec une discussion plus approfondie sur l'influence de la pression.

6.3.1 Conversion du carbone en gaz en RFE et discussion sur la différence entre RFE et four à chute

La figure 6.11 présente les résultats expérimentaux et de modélisation (GASPAR RFE) de la conversion du carbone de la biomasse en gaz pour le lot LX-R-355 à 2 bara en fonction de λ .

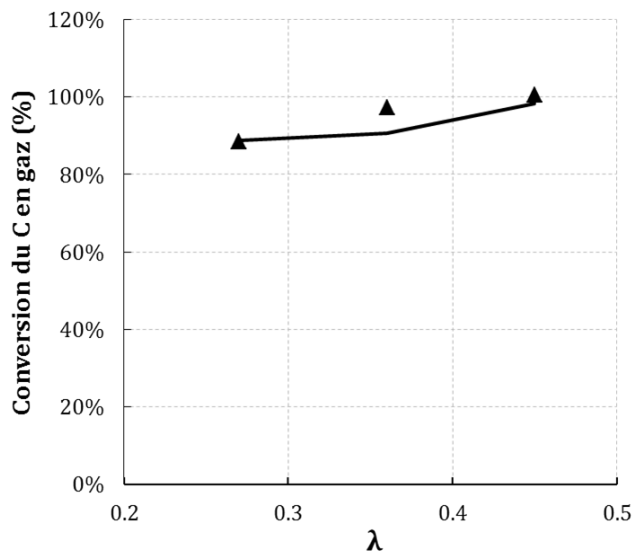


FIGURE 6.11 – Conversion du carbone de la biomasse en gaz pour le lot LX-R-355 à 2 bara en fonction de λ (Symboles : expérience - lignes : simulation, GASPAR RFE)

Le modèle reproduit bien la conversion du carbone en gaz pour des valeurs de λ de 0,27 et 0,45, mais la sous-estime pour un λ de 0,36. D'après la modélisation, le char est complètement converti en sortie de RFE pour $\lambda = 0,36$ et 0,45, et le carbone non converti est exclusivement composé de suies.

Comme nous l'avons déjà mentionné, la conversion du carbone en gaz mesurée en RFE est nettement plus élevée que celle mesurée dans les mêmes gammes de température et de λ en four à chute. Nous avons cherché à comprendre les raisons de cette différence à l'aide du modèle. Nous avons réalisé des simulations en four à chute avec GASPAR PP en imposant les valeurs de températures, de λ et de temps de séjour du gaz des essais en RFE (valeurs du tableau 6.4). Le débit de biomasse est fixé à $1 \text{ g} \cdot \text{min}^{-1}$ et la pression à 1 bara. La figure 6.13 présente les conversions du carbone en gaz dans le RFE à 2 bara (GASPAR RFE) et dans le four à chute (GASPAR PP) en fonction de λ .

On constate que les conversions obtenues en RFE et en four à chute pour les mêmes valeurs de températures, λ et temps de séjour du gaz, sont bien différentes, ce qui est en accord avec les résultats expérimentaux. Pour comprendre cette différence, la distribution du carbone non-gazéifié entre le char, les suies et les goudrons calculée par les modèles est donnée dans la figure 6.13 pour le four à chute a) et le RFE b).

La principale différence concerne la production de char, qui est bien plus élevée en four à chute qu'en RFE. Cela s'explique par le fait que les pressions partielles de H_2O et de CO_2 sont plus élevées dans le RFE que dans le four à chute qui fonctionne en conditions diluées, ce qui favorise les réactions de gazéification du char. Ainsi pour le cas $\lambda = 0,36$, les pressions partielles en H_2O et en CO_2 sont respectivement de 41,2 et 27,8 kPa en sortie du RFE (GASPAR RFE) et de 2,45 et 1,67 kPa en sortie du four à chute (GASPAR PP).

Les conversions du carbone en suies obtenues dans les deux configurations sont également différentes. Pour $\lambda = 0,27$ les suies sont moins produites dans le four à chute que dans le RFE,

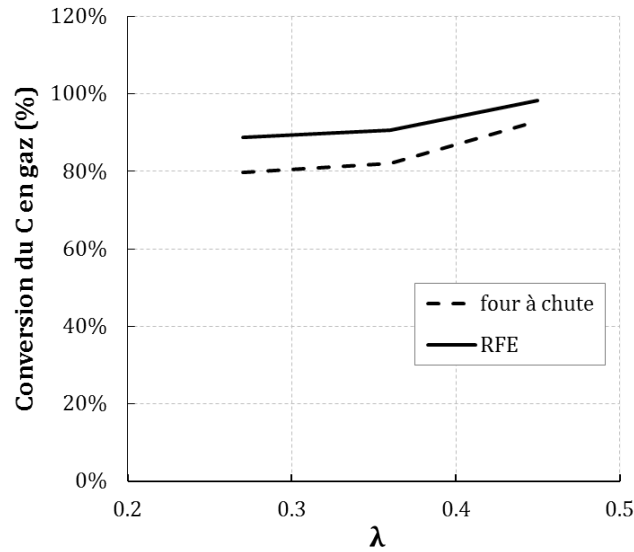


FIGURE 6.12 – Conversion du carbone de la biomasse en gaz en four à chute (GASPAR PP) et en RFE à 2 bara (GASPAR RFE) en fonction de λ

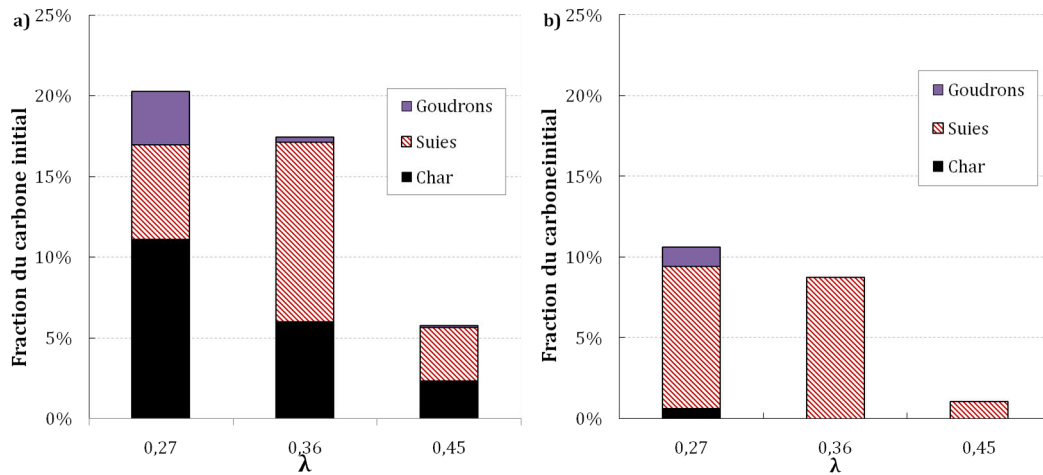


FIGURE 6.13 – Distribution du carbone non gazéifié entre le char, les suies et les goudrons en four à chute (GASPAR PP) a) et en RFE (GASPAR RFE) b) en fonction de λ

et inversement dans les cas où $\lambda = 0,36$ et $0,45$.

D'autre part, les rendements en goudrons obtenus sont plus élevés avec la modélisation du four à chute qu'avec celle du RFE. Cela est certainement dû au fait que l'élévation de la température du gaz due à l'énergie dégagée lors de la combustion des gaz et des goudrons (zone de flamme) qu'on reproduit dans le calcul "RFE", est plus élevée que dans le four à chute. En effet, le gaz de synthèse étant plus dilué dans le four à chute que dans le RFE, l'énergie dissipée par la combustion de ce dernier rapportée à la quantité de gaz inerte (N_2) est largement inférieure. Ainsi, la température maximale du gaz calculée en RFE varie entre 2013 et 2322 °C, alors qu'en four à chute elle varie de 1063 à 1304 °C.

6.3.2 Rendements en espèces gazeuses et discussion sur l'influence de la pression

La figure 6.14 présente les rendements expérimentaux et simulés en H_2 , CO , CO_2 , CH_4 , C_2H_2 , C_2H_4 et C_6H_6 pour le lot LX-R-355 à 2 bara, en fonction de λ .

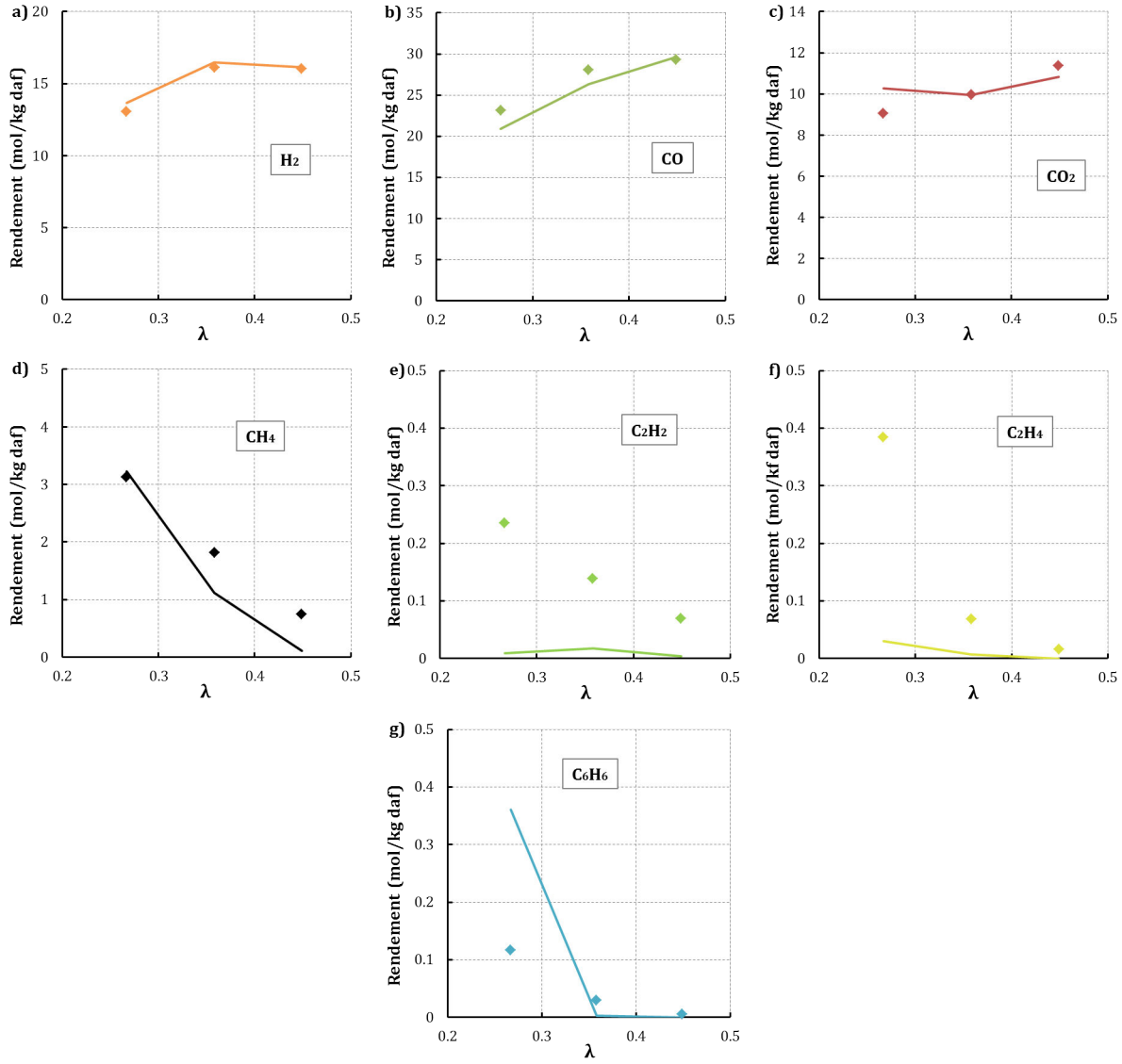


FIGURE 6.14 – Rendements molaires en H_2 , CO , CO_2 , CH_4 , C_2H_2 , C_2H_4 et C_6H_6 pour le lot LX-R-355 à 2 bara en fonction de λ (Symboles : expérience - lignes : simulation)

Les rendements en H_2 , CO et CO_2 sont très bien reproduits par le modèle. On peut vérifier en comparant le quotient de réaction et la constante d'équilibre de la réaction de gaz à l'eau que, d'après le modèle GASPAREFE, la réaction de gaz à l'eau atteint l'équilibre thermodynamique en sortie de RFE pour toutes les conditions étudiées. Les rendements expérimentaux

étant bien reproduits par le modèle, il est très probable que l'équilibre de cette réaction soit effectivement atteint en sortie de RFE lors des expériences. La diminution du rendement en CH_4 quand λ augmente est bien reproduite, mais le modèle sous-estime les valeurs de rendements pour des λ de 0,36 et 0,45. Le modèle sous-estime aussi très largement les rendements en C_2H_2 et C_2H_4 , et ne reproduit l'évolution du rendement en C_6H_6 que très approximativement.

Comme à 2 bara, le modèle reproduit très bien les rendements en H_2 , CO et CO_2 à 7 bara pour un λ de 0,36, alors que ceux des hydrocarbures minoritaires sont sous-estimés. Nous avons tout de même utilisé les résultats de ces calculs pour chercher à répondre à la question posée précédemment, à savoir : la diminution des rendements en C_2H_2 , C_2H_4 et C_6H_6 lorsque la pression augmente (Figure 6.8) est-elle due à l'augmentation de la pression ou au temps de séjour plus long du gaz dans le RFE ? La figure 6.15 présente les rendements en C_2H_2 , C_2H_4 et C_6H_6 en fonction du temps de séjour des gaz à 2 et 7 bara pour $\lambda = 0,27$ calculé par GASPAR RFE.

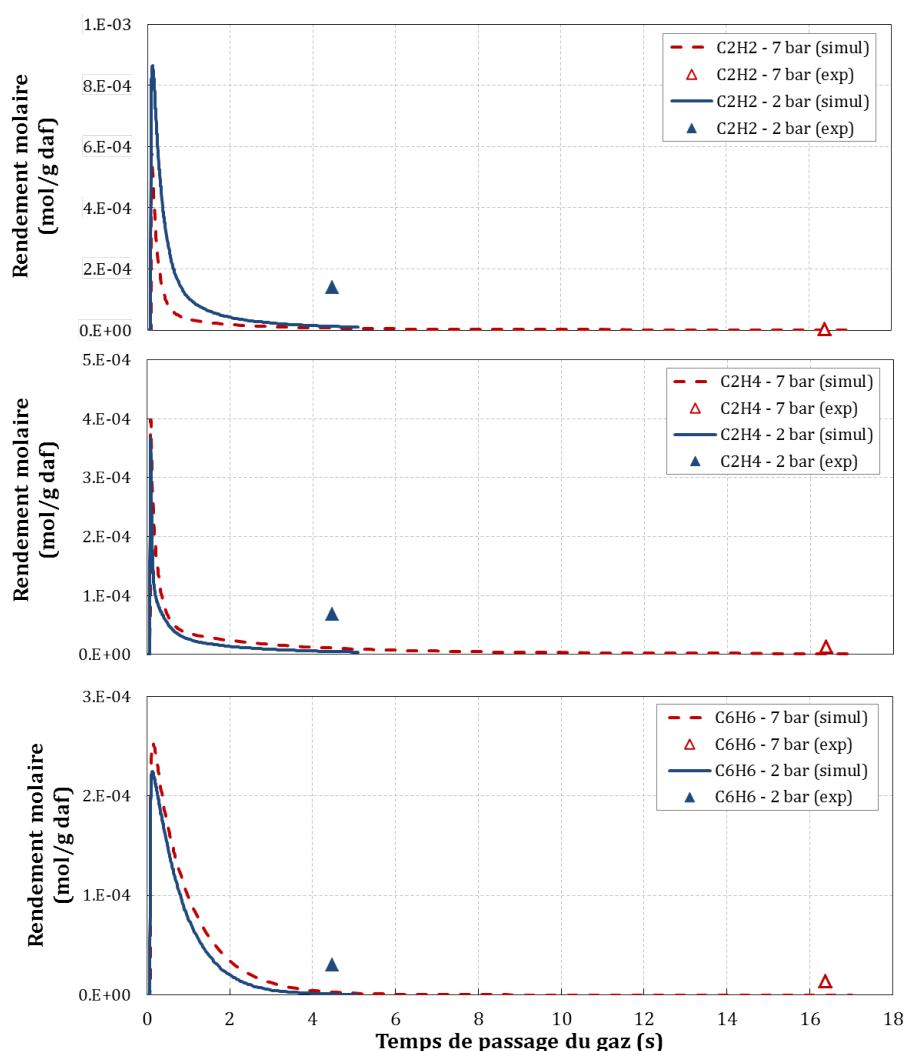


FIGURE 6.15 – Rendements molaires en C_2H_2 , C_2H_4 et C_6H_6 à 2 et 7 bara en fonction du temps de passage du gaz (Symboles : expérience - lignes : simulation, GASPAR RFE)

D'après le modèle, le rendement en C_2H_2 diminue plus vite à 7 bara qu'à 2 bara, alors que les rendements en C_2H_4 et C_6H_6 sont peu influencés par le changement de pression. D'après ces résultats, la diminution du rendement en C_2H_2 entre 2 et 7 bara serait en partie due à un effet direct de la pression, alors que la diminution des rendements en C_2H_4 et C_6H_6 serait plutôt due à l'augmentation du temps de séjour du gaz.

Ces premiers résultats de simulation sont prometteurs, même si la simulation des rendements en hydrocarbures légers n'est pas satisfaisante. Comme nous l'avons déjà dit des analyses de sensibilité sur deux paramètres que sont le coefficient de transfert de chaleur convectif entre la paroi et le gaz et la température de la paroi ont été réalisées, et sont présentées dans l'annexe H. Ces analyses de sensibilité ont montré que les résultats du modèle étaient très sensibles à la température du gaz. Une attention particulière doit donc être portée à la simulation de l'évolution de la température du gaz dans le RFE. Il sera peut-être aussi nécessaire de développer un modèle CFD du RFE afin de mieux modéliser l'hydrodynamique dans le réacteur et les gradients de température du gaz.

6.4 Conclusion

Dans ce chapitre, la gazéification de poudre de hêtre a été étudiée en RFE pilote. Les paramètres étudiés sont la taille de particules avec 2 lots de poudres de granulométrie différente, la quantité d'oxygène injectée ($\lambda = 0,27 - 0,36 - 0,45$) et la pression entre 2 et 7 bara.

La granulométrie des particules n'a pas d'influence significative sur la conversion du carbone en gaz, les rendements en gaz et la température du réacteur. Cela laisse penser que des particules de bois dont la granulométrie est centrée sur $500 \mu m$ et étendue jusqu'à 1 mm pourraient être converties aussi efficacement dans un RFE que des particules plus fines.

La quantité de O_2 ajoutée a une très forte influence sur les résultats expérimentaux. Ainsi la température augmente avec λ . La conversion du carbone en gaz la plus élevée est proche de 100 %, et est atteinte pour des valeurs de λ de 0,36 et 0,45. Les rendements en H_2 et en CO atteignent leurs maximum pour ces mêmes valeurs de λ . Les rendements en hydrocarbures légers diminuent lorsque λ augmente du fait de leur combustion. Les performances du RFE pilote ont été évaluées à l'aide des rendements sur gaz froid. Le rendement sur gaz froid calculé en prenant en compte tous les gaz ($\eta_{gf-elec}$) atteint près de 80 % pour un λ de 0,36 et celui calculé en prenant en compte le H_2 et le CO uniquement ($\eta_{gf-fuel}$) atteint 71 % environ pour des λ de 0,36 et 0,45.

Enfin la variation de pression entre 2 et 7 bara n'a pas d'influence significative sur la température du RFE, la conversion du carbone en gaz et les rendements en CO, H_2 , CO_2 et CH_4 . Par contre les rendements en C_2H_2 , C_2H_4 et C_6H_6 sont fortement diminués lorsque la pression augmente. D'après le modèle GASPARE RFE, seul le rendement en C_2H_2 est influencé directement par la température. Les rendements en C_2H_4 et en C_6H_6 diminueraient du fait du temps de séjour du gaz plus long à 7 bara qu'à 2 bara.

En première approche, le modèle GASPARE a été utilisé pour simuler ces essais expérimentaux. Les résultats sont prometteurs et les rendements en CO, H_2 , CO_2 et CH_4 sont bien

reproduits. Cependant, les rendements en C_2H_2 , C_2H_4 et C_6H_6 sont largement sous estimés. Nous avons vu que la température du gaz était un paramètre fondamental pour bien simuler les rendements en produits de gazéification. Une approche CFD pour la modélisation du RFE pilote sera peut-être nécessaire afin de mieux prendre en compte l'hydrodynamique dans le RFE.

Conclusion et perspectives

L'objectif de ce travail était de développer un modèle descriptif de la gazéification de la biomasse en réacteur à flux entraîné (RFE).

Pour ce faire nous avons mené en parallèle, une étude expérimentale avec un four à chute, et la modélisation de ces essais à l'aide d'un modèle 1D auquel nous avons apporté des développements spécifiques. Les paramètres que nous avons choisi d'étudier sont 1) la température, qui est le paramètre influençant toutes les cinétiques de réaction, 2) l'ajout d'oxydant (H_2O , CO_2 et O_2), qui influence les processus de conversion de la biomasse et les réactions en phase gaz et 3) la taille de particule qui est un paramètre important pour la viabilité économique du procédé.

Pour déterminer des conditions opératoires pertinentes pour l'étude de la gazéification de biomasse en RFE, nous avons développé un modèle simple de RFE industriel dans lequel nous avons fait l'hypothèse que l'équilibre thermodynamique était atteint en sortie de réacteur. Nous nous sommes appuyés sur les résultats de cette modélisation pour définir les conditions de notre étude. Ainsi nous avons fait varier la température entre 800 et 1400 °C, et les quantités de H_2O et de CO_2 ajoutées étaient respectivement de 0,55 et de 0,87 g.g⁻¹ db. Nous avons étudié des facteurs d'excès d'oxygène de 0,24, 0,44 et 0,61. Enfin, nous avons étudié l'influence de la taille de particule avec deux lots de particules de [315 - 450] et [1120 - 1250] μm .

L'analyse du char - via la méthode du traceur cendres validée jusqu'à 1050 °C au cours de ce travail -, des gaz et de certains goudrons nous a permis de confirmer les résultats disponibles dans la littérature pour la pyrolyse, et de produire un ensemble original de résultats expérimentaux concernant l'influence de l'ajout de H_2O , de CO_2 et de O_2 , et de la taille de particule. Des améliorations ont été apportées aux deux versions de GASPAR : version PP pour la modélisation des petites particules (pas de limitations par les transferts internes à la particule) et GP pour le modélisation des grosses particules (modélisation des limitations par les transferts internes dans la particule). Les modifications de la réaction de pyrolyse, du schéma de réaction en phase gaz, du modèle de production de suies et des réactions de gazéification nous ont permis de très bien simuler les résultats expérimentaux. L'ensemble de cette étude nous a permis de montrer que :

- l'ajout de H_2O et de CO_2 influence les rendements en char, en suies et en espèces gazeuses à partir de 1200 °C. Ainsi la conversion du carbone en gaz est plus élevée du fait de la gazéification du char et de la consommation des goudrons, cette dernière conduisant aussi à la diminution des rendements en suies. Les seuls rendements en gaz qui sont influencés par l'ajout de H_2O ou de CO_2 sont le H_2 , le CO, le CO_2 et le H_2O du fait de la réaction de gaz à l'eau ;
- l'ajout de O_2 diminue les rendements en goudrons et en hydrocarbures légers par com-

bustion. Nous avons montré que le char n'était certainement pas directement brûlé par le O_2 , mais qu'il était plutôt gazéifié par le H_2O et le CO_2 produits essentiellement par la combustion des hydrocarbures. On peut noter que le char est totalement consommé à $1400\text{ }^\circ\text{C}$ et $\lambda = 0,61$;

- l'augmentation de la taille de particule diminue la conversion de la biomasse. Nous avons mis en évidence, à l'aide du modèle GASPARGP, le rôle joué par 1) la vitesse de glissement entre les particules et le gaz, 2) la diminution de la puissance massique reçue par la particule par convection et rayonnement et 3) les limitations par les transferts de chaleur à l'intérieur de la particule. Les résultats expérimentaux et les calculs réalisés avec le modèle nous laissent penser qu'il est tout à fait envisageable de convertir des particules de 1 mm dans un RFE.

L'objectif de notre travail étant de valider un modèle de gazéification de la biomasse en RFE, nous avons réalisé des essais expérimentaux sur un RFE pilote situé à Piteå en Suède. Ces essais nous ont permis d'étudier l'influence du facteur d'excès d'oxygène ($\lambda = 0,27 - 0,36 - 0,45$), de la pression (2 et 7 bar) et de la taille de particule ($D_{50} = 310$ et $510\text{ }\mu\text{m}$). À partir de ces résultats expérimentaux nous avons montré que :

- l'augmentation de λ permet de mieux convertir le carbone de la biomasse en gaz, et que la quasi-totalité du carbone est convertie en gaz à partir de $\lambda = 0,36$;
- la taille de particule n'a pas d'influence et les rendements sont identiques pour les deux lots de bois utilisés. Les plus grosses particules ($D_{50} = 510\text{ }\mu\text{m}$ et $D_{90} = 1040\text{ }\mu\text{m}$) sont donc elles aussi presque totalement consommées. Ce résultat est très intéressant du point de vue du procédé, et va dans le sens des résultats obtenus en four à chute avec les grosses particules : il est certainement possible de gazéifier des particules de taille millimétrique dans un RFE ;
- l'augmentation de la pression n'influence que les rendements en C_2H_2 , C_2H_4 et C_6H_6 , qui diminuent. Les rendements des autres espèces gazeuses ainsi que la conversion du carbone en gaz ne sont pas influencés.

Le modèle GASPARGP a été modifié afin de simuler ces essais et les résultats sont satisfaisants et prometteurs. Ainsi la conversion du carbone en gaz et les rendements en H_2 , CO , CO_2 et CH_4 sont bien reproduits. Nous avons montré que la bonne prédiction de la température du gaz était déterminante pour bien modéliser les rendements des différents produits de gazéification.

D'un point de vue expérimental il nous semble important de développer deux axes :

- en four à chute : l'étude de l'influence de la nature de la biomasse paraît primordiale. Les propriétés de la biomasse qui peuvent avoir une influence sont évidemment la composition chimique en C, H et O et le taux de matière volatile. Toutefois, il faudra aussi prêter attention à la quantité et à la nature des cendres (possibilité d'un effet catalytique) ainsi qu'aux propriétés physiques de la biomasse (densité, conductivité thermique et capacité calorifique) qui jouent directement ou indirectement sur la vitesse de glissement des particules ;
- en RFE pilote : les essais en four à chute sont très utiles pour développer des modèles et acquérir des données intéressantes pour le développement du procédé de gazéification en RFE, mais comme nous l'avons vu, il existe des différences importantes entre le fonctionnement du RFE et celui du four à chute. Il s'agit donc, comme nous l'avons initié dans ce travail, de changer d'échelle et de se confronter aux problématiques propres à la taille

pilote, telles que la mise sous pression de poudres de bois et leur injection, la gestion des cendres et des propriétés du slag (corrosion, propriétés rhéologiques etc.). Cela permettra aussi de poursuivre l'étude de l'influence de la pression sur la gazéification. Enfin le travail en RFE pilote est l'étape clé pour vérifier la viabilité énergétique et économique d'un tel procédé pour la production de biocarburants.

Du point de vue de la modélisation, les deux axes suivants devraient être explorés :

- le modèle proposé dans ce travail permet de simuler le four à chute de manière très satisfaisante. Les points d'améliorations du modèle concernent la modélisation des espèces minoritaires tel que le C_6H_6 , qui est plutôt surestimé par le modèle GASPARE. Il nous paraît important de valider la modélisation de la production des goudrons et des suies à partir de données expérimentales supplémentaires ;
- la modélisation d'un RFE pilote : cette étape a été abordée dans ce travail, et il nous semble déterminant de bien modéliser l'évolution de la température dans le réacteur. Pour ce faire il peut être nécessaire de développer un modèle CFD. La contrepartie de ce type de modélisation est qu'il ne sera pas possible d'utiliser un schéma réactionnel aussi détaillé que celui utilisé dans GASPARE. Une étape de réduction du mécanisme réactionnel semble inévitable, et le compromis qui sera fait entre la précision du schéma et sa taille sera déterminant pour les performances du modèle.

Bibliographie

- N. ABANI et A. F. GHONIEM : Large eddy simulations of coal gasification in an entrained flow gasifier. *Fuel*, 104(0):664–680, fév. 2013.
- N. ABDOULMOUMINE, S. ADHIKARI, A. KULKARNI et S. CHATTANATHAN : A review on biomass gasification syngas cleanup. *Applied Energy*, 155:294–307, oct. 2015.
- A. ABÁNADES, E. RUIZ, E. M. FERRUELO, F. HERNÁNDEZ, A. CABANILLAS, J. M. MARTÍNEZ-VAL, J. A. RUBIO, C. LÓPEZ, R. GAVELA, G. BARRERA, C. RUBBIA, D. SALMIERI, E. RODILLA et D. GUTIÉRREZ : Experimental analysis of direct thermal methane cracking. *International Journal of Hydrogen Energy*, 36(20):12877–12886, oct. 2011.
- I. ADEYEMI et I. JANAJREH : Modeling of the entrained flow gasification : Kinetics-based ASPEN Plus model. *Renewable Energy*, 82:77–84, oct. 2015.
- AFNOR : Combustibles minéraux solides : Détermination du taux de cendres. norme française NF M 03-003, oct. 1994.
- R. S. BARLOW, A. N. KARPETIS, J. H. FRANK et J. Y. CHEN : Scalar profiles and NO formation in laminar opposed-flow partially premixed methane/air flames. *Combustion and Flame*, 127(3):2102–2118, nov. 2001.
- P. BASU : *Biomass Gasification and Pyrolysis : Practical Design and Theory*. Academic Press, Burlington, MA, 2010.
- A. BHATTACHARYA, A. BHATTACHARYA et A. DATTA : Modeling of hydrogen production process from biomass using oxygen blown gasification. *International Journal of Hydrogen Energy*, 37(24):18782–18790, déc. 2012.
- H. BÖHM, D. HESSE, H. JANDER, B. LÜERS, J. PIETSCHER, H. G. G. WAGNER et M. WEISS : The influence of pressure and temperature on soot formation in premixed flames. *Symposium (International) on Combustion*, 22(1):403–411, 1989.
- B. BITOWFT, L. A. ANDERSSON et I. BJERLE : Fast pyrolysis of sawdust in an entrained flow reactor. *Fuel*, 68(5):561–566, mai 1989.
- H. BOCKHORN : *Soot Formation in Combustion Mechanisms and Models*. Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 1994.
- C. A. CALLAGHAN : *Kinetics and Catalysis of the Water-Gas-Shift Reaction : A Microkinetic and Graph Theoretic Approach*. Thèse de doctorat, Worcester Polytechnic Institute, Worcester, mai 2006.

- J. CANCES : *Formation et réduction de NO_x par un charbon, un lignite, un anthracite et un coke de pétrole dans les conditions d'un précalcinateur de cimenterie*. Thèse de doctorat, Institut National Polytechnique de Toulouse - INPT, Ecole des Mines d'Albi-Carmaux - RAPSODEE, oct. 2006.
- S. A. CHANNIWALA et P. P. PARIKH : A unified correlation for estimating HHV of solid, liquid and gaseous fuels. *Fuel*, 81(8):1051–1063, mai 2002.
- C. CHEN, M. HORIO et T. KOJIMA : Numerical simulation of entrained flow coal gasifiers. Part II : effects of operating conditions on gasifier performance. *Chemical Engineering Science*, 55(18):3875–3883, sept. 2000.
- C.-J. CHEN, C.-I. HUNG et W.-H. CHEN : Numerical investigation on performance of coal gasification under various injection patterns in an entrained flow gasifier. *Applied Energy*, 100(0):218–228, déc. 2012.
- L. CHEN : *Fast pyrolysis of millimetric wood particles between 800 °C and 1000 °C*. Thèse de doctorat, Université Claude Bernard (Lyon), CEA Grenoble, 2009.
- V. R. CHOUDHARY, V. H. RANE et A. M. RAJPUT : Simultaneous thermal cracking and oxidation of propane to propylene and ethylene. *AIChE Journal*, 44(10):2293–2301, oct. 1998.
- B. CODA, M. K. CIEPLIK, P. J. de WILD et J. H. A. KIEL : Slagging behavior of wood ash under entrained-flow gasification conditions. *Energy & Fuels*, 21(6):3644–3652, nov. 2007.
- J.-M. COMMANDRÉ : *Formation des oxydes d'azote lors de la combustion de cokes de pétrole dans des conditions de précalcinateur de cimenterie*. Thèse de doctorat, Institut National Polytechnique de Toulouse - INPT, mars 2002.
- C. COUHERT, S. SALVADOR et J.-M. COMMANDRÉ : Impact of torrefaction on syngas production from wood. *Fuel*, 88(11):2286–2290, nov. 2009.
- P. DAGAUT, G. PENGLOAN et A. RISTORI : Oxidation, ignition and combustion of toluene : Experimental and detailed chemical kinetic modeling. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 4(10):1846–1854, mai 2002.
- P. DAGAUT, F. KARSENTY, G. DAYMA, P. DIÉVART, K. HADJ-ALI, A. MZÉ-AHMED, M. BRAUN-UNKHOFF, J. HERZLER, T. KATHROTIA, T. KICK, C. NAUMANN, U. RIEDEL et L. THOMAS : Experimental and detailed kinetic model for the oxidation of a Gas to Liquid (GtL) jet fuel. *Combustion and Flame*, 161(3):835–847, mars 2014.
- P. DAGAUT et C. TOGBÉ : Experimental and modeling study of the kinetics of oxidation of ethanol-n-heptane mixtures in a jet-stirred reactor. *Fuel*, 89(2):280–286, fév. 2010.
- A. D'ANNA et J. H. KENT : Modeling of particulate carbon and species formation in coflowing diffusion flames of ethylene. *Combustion and Flame*, 144(1–2):249–260, jan. 2006.
- A. D'ANNA : Detailed kinetic modeling of particulate formation in rich premixed flames of ethylene. *Energy & Fuels*, 22(3):1610–1619, mai 2008.

- A. DEYDIER : *Modélisation d'un réacteur de gazéification à lit fixe*. Thèse de doctorat, Université de Pau et des Pays de l'Adour, fév. 2012.
- C. DI BLASI : Combustion and gasification rates of lignocellulosic chars. *Progress in Energy and Combustion Science*, 35(2):121–140, avr. 2009.
- P. DIÉVART et P. DAGAUT : The oxidation of n-butylbenzene : Experimental study in a JSR at 10 atm and detailed chemical kinetic modeling. *Proceedings of the Combustion Institute*, 33(1):209–216, 2011.
- M. R. DJOKIC, K. M. VAN GEEM, C. CAVALLOTTI, A. FRASSOLDATI, E. RANZI et G. B. MARIN : An experimental and kinetic modeling study of cyclopentadiene pyrolysis : First growth of polycyclic aromatic hydrocarbons. *Combustion and Flame*, 161(11):2739–2751, nov. 2014.
- R. A. DOBBINS et H. SUBRAMANIASIVAM : Soot Precursor Particles in Flames. In P. D. H. BOCKHORN, éd. : *Soot Formation in Combustion*, num. 59 de Springer Series in Chemical Physics, p. 290–301. Springer Berlin Heidelberg, 1994.
- A. DUFOUR : *Optimisation de la production d'hydrogène par conversion du méthane dans les procédés de pyrolyse/gazéification de la biomasse*. Thèse de doctorat, Institut National Polytechnique de Lorraine - INPL, Nancy, 2007.
- C. DUPONT, S. ROUGÉ, A. BERTHELOT, D. DA SILVA PEREZ, A. GRAFFIN, F. LABALETTE, C. LABOUBÉE, J.-C. MITHOUARD et S. PITOCCHI : Bioenergy II : Suitability of wood chips and various biomass types for use in plant of BtL production by gasification. *International Journal of Chemical Reactor Engineering*, 8(1), 2010.
- C. DUPONT : *Vapogazéification de la biomasse : Contribution à l'étude de la phénoménologie entre 800 et 1000 °C*. Thèse de doctorat, Université Claude Bernard (Lyon), CEA Grenoble, 2006.
- C. DUPONT, J.-M. COMMANDRÉ, P. GAUTHIER, G. BOISSONNET, S. SALVADOR et D. SCHWEICH : Biomass pyrolysis experiments in an analytical entrained flow reactor between 1073 K and 1273 K. *Fuel*, 87(7):1155–1164, juin 2008.
- L. FAGBEMI, L. KHEZAMI et R. CAPART : Pyrolysis products from different biomasses : application to the thermal cracking of tar. *Applied Energy*, 69(4):293–306, août 2001.
- T. S. FARROW, C. SUN et C. E. SNAPE : Impact of CO₂ on biomass pyrolysis, nitrogen partitioning, and char combustion in a drop tube furnace. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 113:323–331, mai 2015.
- K. FROMENT, F. DEFOORT, C. BERTRAND, J. SEILER, J. BERJONNEAU et J. POIRIER : Thermodynamic equilibrium calculations of the volatilization and condensation of inorganics during wood gasification. *Fuel*, 107:269–281, mai 2013.
- K. FROMENT, J. M. SEILER, J. POIRIER et L. COLOMBEL : Determining cooling screen slagging reactor operating temperature. *Energy & Fuels*, juin 2015.

- G. GAUTHIER : *Synthèse de biocarburants de deuxième génération : étude de la pyrolyse à haute température de particules de bois centimétriques*. Thèse de doctorat, Ecole des Mines d'Albi-Carmaux, CEA Grenoble, Mines D'Albi-Carmaux, nov. 2013.
- D. L. GEBREWOLD : *CFD modeling of pressurized entrained flow biomass gasification (PEBG) : design simulation of the oxygen register in a pilot reactor*. Thèse de Master, Luleå University of Technology, Luleå, sept. 2010.
- C. GUIZANI, F. J. ESCUDERO SANZ et S. SALVADOR : The gasification reactivity of high-heating-rate chars in single and mixed atmospheres of H_2O and CO_2 . *Fuel*, 108:812–823, juin 2013.
- C. N. HAMELINCK et A. P. FAAIJ : Outlook for advanced biofuels. *Energy Policy*, 34(17):3268–3283, nov. 2006.
- J. HERNÁNDEZ, R. BALLESTEROS et G. ARANDA : Characterisation of tars from biomass gasification : Effect of the operating conditions. *Energy*, 50:333–342, fév. 2013.
- J. J. HERNÁNDEZ, G. ARANDA-ALMANSA et A. BULA : Gasification of biomass wastes in an entrained flow gasifier : Effect of the particle size and the residence time. *Fuel Processing Technology*, 91(6):681–692, juin 2010.
- H.-J. HUANG et S. RAMASWAMY : Modeling biomass gasification using thermodynamic equilibrium approach. *Applied Biochemistry and Biotechnology*, 154(1-3):14–25, jan. 2009.
- R. HUYGHE, P. MARION et M. ROY-AUBERGER : Liquéfaction du charbon (CTL). *Techniques de l'ingénieur*, Procédés industriels de base en chimie et pétrochimie, 2010.
- S. JIMÉNEZ, P. REMACHA, J. C. BALLESTEROS, A. GIMÉNEZ et J. BALLESTER : Kinetics of devolatilization and oxidation of a pulverized biomass in an entrained flow reactor under realistic combustion conditions. *Combustion and Flame*, 152(4):588–603, mars 2008.
- J. KIEL, S. v. PAASEN, J. NEEFT, L. DEVI, K. PTASINSKI, F. JANSSEN, R. MEIJER, R. BERENDS, H. TEMMINK, G. BREM, N. PADBAN et E. BRAMER : Primary measures to reduce tar formation in fluidised-bed biomass gasifiers. Rap. tech. ECN-C-04-014, ECN, mars 2004.
- N. KOBAYASHI, M. TANAKA, G. PIAO, J. KOBAYASHI, S. HATANO, Y. ITAYA et S. MORI : High temperature air-blown woody biomass gasification model for the estimation of an entrained down-flow gasifier. *Waste Management*, 29(1):245–251, jan. 2009.
- X. KU, T. LI et T. LØVÅS : Eulerian-lagrangian simulation of biomass gasification behavior in a high-temperature entrained-flow reactor. *Energy & Fuels*, 28(8):5184–5196, août 2014.
- S. LI, S. XU, S. LIU, C. YANG et Q. LU : Fast pyrolysis of biomass in free-fall reactor for hydrogen-rich gas. *Fuel Processing Technology*, 85(8–10):1201–1211, juil. 2004.
- C. MA, F. WEILAND, H. HEDMAN, D. BOSTRÖM, R. BACKMAN et M. ÖHMAN : Characterization of reactor ash deposits from pilot-scale pressurized entrained-flow gasification of woody biomass. *Energy & Fuels*, 27(11):6801–6814, nov. 2013.

- J. MA et S. E. ZITNEY : Computational fluid dynamic modeling of entrained-flow gasifiers with improved physical and chemical submodels. *Energy & Fuels*, 26(12):7195–7219, déc. 2012.
- S. MANI, L. G. TABIL et S. SOKHANSANJ : Grinding performance and physical properties of wheat and barley straws, corn stover and switchgrass. *Biomass and Bioenergy*, 27(4):339–352, oct. 2004.
- P. MARION, M. ROY-AUBERGER et N. BOUDET : Gazéification du charbon. *Techniques de l'Ingénieur*, Procédés industriels de base en chimie et pétrochimie, 2009.
- H. MARSH et F. RODRÍGUEZ-REINOSO : *Activated carbon*. Elsevier, Amsterdam ; Boston, 1st ed éd., 2006.
- K. MITSUOKA, S. HAYASHI, H. AMANO, K. KAYAHARA, E. SASAOAKA et M. A. UDDIN : Gasification of woody biomass char with CO₂ : The catalytic effects of K and Ca species on char gasification reactivity. *Fuel Processing Technology*, 92(1):26–31, jan. 2011.
- R. MOLINDER et O. ÖHRMAN : Characterization and cleanup of wastewater from pressurized entrained flow biomass gasification. *ACS Sustainable Chemistry and Engineering*, 2(8):2063–2069, juin 2014.
- J. D. MURPHY et K. MCCARTHY : Ethanol production from energy crops and wastes for use as a transport fuel in Ireland. *Applied Energy*, 82(2):148–166, oct. 2005.
- NETL : Commercial Gasifiers : Entrained Flow Gasifiers. <http://www.netl.doe.gov/research/coal/energy-systems/gasification/gasifipedia/entrainedflow>, Consulté le 22 juillet 2015.
- G. NEWALKAR, K. IISA, A. D. D'AMICO, C. SIEVERS et P. AGRAWAL : Effect of temperature, pressure, and residence time on pyrolysis of pine in an entrained flow reactor. *Energy & Fuels*, 28(8):5144–5157, août 2014.
- K. NORINAGA, O. DEUTSCHMANN, N. SAEGUSA et J.-i. HAYASHI : Analysis of pyrolysis products from light hydrocarbons and kinetic modeling for growth of polycyclic aromatic hydrocarbons with detailed chemistry. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 86(1):148–160, sept. 2009.
- K. NORINAGA, Y. SAKURAI, R. SATO et J.-i. HAYASHI : Numerical simulation of thermal conversion of aromatic hydrocarbons in the presence of hydrogen and steam using a detailed chemical kinetic model. *Chemical Engineering Journal*, 178:282–290, déc. 2011.
- K. NORINAGA, T. SHOJI, S. KUDO et J.-i. HAYASHI : Detailed chemical kinetic modelling of vapour-phase cracking of multi-component molecular mixtures derived from the fast pyrolysis of cellulose. *Fuel*, 103:141–150, jan. 2013.
- A. NZIHO, B. STANMORE et P. SHARROCK : A review of catalysts for the gasification of biomass char, with some reference to coal. *Energy*, 58:305–317, sept. 2013.
- O. G. W. ÖHRMAN, R. MOLINDER, F. WEILAND et A.-C. JOHANSSON : Analysis of trace compounds generated by pressurized oxygen blown entrained flow biomass gasification. *Environmental Progress & Sustainable Energy*, 33:699–705, mars 2014.

- O. G. W. ÖHRMAN, F. WEILAND, A.-C. JOHANSSON, E. PETTERSSON, H. HEDMAN, E. LEIJENHORST, D. ASSINK et B. van de BELD : Pressurized oxygen blown entrained flow gasification of pyrolysis oil. In *Proceedings of the 21st European Biomass Conference : setting the course for a biobased economy*, p. 441 – 445, Copenhagen, Denmark, 2013a. ETA-Florence Renewable Energies.
- O. G. W. ÖHRMAN, F. WEILAND, E. PETTERSSON, A.-C. JOHANSSON, H. HEDMAN et M. PEDERSEN : Pressurized oxygen blown entrained flow gasification of a biorefinery lignin residue. *Fuel Processing Technology*, 115:130–138, avr. 2013b.
- O. OLSVIK, O. A. ROKSTAD et A. HOLMEN : Pyrolysis of methane in the presence of hydrogen. *Chemical Engineering & Technology*, 18(5):349–358, oct. 1995.
- S. v. PAASEN, J. KIEL et J. NEEFT : Guideline for sampling and analysis of tar and particles in biomass producer gases. Rap. tech. ECN-C-02-090, ECN, nov. 2002.
- R. H. PERRY et D. W. GREEN, édés. *Perry's chemical engineers' handbook*. McGraw-Hill, New York, 8th ed édn, 2008.
- K. QIN : *Entrained Flow Gasification of Biomass*. Thèse de doctorat, Technical University of Denmark, Department of Chemical Engineering, 2012.
- K. QIN, P. A. JENSEN, W. LIN et A. D. JENSEN : Biomass gasification behavior in an entrained flow reactor : Gas product distribution and soot formation. *Energy & Fuels*, 26(9):5992–6002, sept. 2012a.
- K. QIN, W. LIN, S. FÆSTER, P. A. JENSEN, H. WU et A. D. JENSEN : Characterization of residual particulates from biomass entrained flow gasification. *Energy & Fuels*, 27(1):262–270, jan. 2013.
- K. QIN, W. LIN, P. A. JENSEN et A. D. JENSEN : High-temperature entrained flow gasification of biomass. *Fuel*, 93(0):589–600, mars 2012b.
- E. RANZI, M. CORBETTA, F. MANENTI et S. PIERUCCI : Kinetic modeling of the thermal degradation and combustion of biomass. *Chemical Engineering Science*, 110:2–12, mai 2014.
- E. RANZI, A. FRASSOLDATI, S. GRANATA et T. FARAVELLI : Wide-range kinetic modeling study of the pyrolysis, partial oxidation, and combustion of heavy *n*-alkanes. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 44(14):5170–5183, juil. 2005.
- G. RATEL, B. SPINDLER et M. PEYROT : Simulation de la pyrolyse et de la gazéification des particules de biomasse : Amélioration du logiciel GASPARE. Rapport Technique DTBH/DL/2012-136, CEA, Grenoble, 2013.
- K. ROTH : *Soot Formation During the Production of Syngas from the Partial Oxidation of Diesel Fuel*. Thèse de doctorat, Shaker Verlag, Bochum, Germany, 2006.
- M. SAFFARIPOUR, A. VESHKINI, M. KHOLGHY et M. J. THOMSON : Experimental investigation and detailed modeling of soot aggregate formation and size distribution in laminar coflow diffusion flames of Jet A-1, a synthetic kerosene, and n-decane. *Combustion and Flame*, 161(3):848–863, mars 2014.

- C. SAGGESE, A. FRASSOLDATI, A. CUOCI, T. FARAVELLI et E. RANZI : A wide range kinetic modeling study of pyrolysis and oxidation of benzene. *Combustion and Flame*, 160(7):1168–1190, juil. 2013.
- C. SAGGESE, N. E. SÁNCHEZ, A. FRASSOLDATI, A. CUOCI, T. FARAVELLI, M. U. ALZUETA et E. RANZI : Kinetic modeling study of polycyclic aromatic hydrocarbons and soot formation in acetylene pyrolysis. *Energy & Fuels*, 28(2):1489–1501, fév. 2014.
- Y. SAKURAI, S. YAMAMOTO, S. KUDO, K. NORINAGA et J.-i. HAYASHI : Conversion characteristics of aromatic hydrocarbons in simulated gaseous atmospheres in reducing section of two-stage entrained-flow coal gasifier in air- and O₂/CO₂-blown modes. *Energy & Fuels*, 27(4):1974–1981, avr. 2013.
- G. SCACCHI, M. BOUCHY, J.-F. FOUCAUT et O. ZAHRAA : *Cinétique et catalyse*. Tec et Doc / Lavoisier, Paris, 1st éd., 1996.
- S. SEPTIEN, S. VALIN, M. PEYROT, C. DUPONT et S. SALVADOR : Characterization of char and soot from millimetric wood particles pyrolysis in a drop tube reactor between 800 °C and 1400 °C. *Fuel*, 121:216–224, avr. 2014.
- S. SEPTIEN : *High temperature gasification of millimetric wood particles between 800 °C and 1400 °C*. Thèse de doctorat, Institut National Polytechnique de Toulouse, CEA Grenoble, Mines D’Albi-Carmaux, nov. 2011.
- S. SEPTIEN, S. VALIN, C. DUPONT, M. PEYROT et S. SALVADOR : Effect of particle size and temperature on woody biomass fast pyrolysis at high temperature (1000–1400 °C). *Fuel*, 97(0):202–210, 2012.
- S. SEPTIEN, S. VALIN, M. PEYROT, B. SPINDLER et S. SALVADOR : Influence of steam on gasification of millimetric wood particles in a drop tube reactor : Experiments and modelling. *Fuel*, 103:1080–1089, jan. 2013.
- V. B. SILVA et A. ROUBOA : Using a two-stage equilibrium model to simulate oxygen air enriched gasification of pine biomass residues. *Fuel Processing Technology*, 109:111–117, mai 2013.
- D. R. SIMBECK, N. KORENS, F. E. BIASCA, S. VETJASA et R. L. DICKENSON : Coal Gasification Guidebook : Status, Applications, and Technologies. Rap. tech. TR-102034, Electrical Power Research Institute, 1993.
- M. SKJØTH-RASMUSSEN, P. GLARBORG, M. ØSTBERG, J. JOHANNESSEN, H. LIVBJERG, A. JENSEN et T. CHRISTENSEN : Formation of polycyclic aromatic hydrocarbons and soot in fuel-rich oxidation of methane in a laminar flow reactor. *Combustion and Flame*, 136(1–2):91–128, jan. 2004.
- A. SLEZAK, J. M. KUHLMAN, L. J. SHADLE, J. SPENIK et S. SHI : CFD simulation of entrained-flow coal gasification : Coal particle density/sizefraction effects. *Powder Technology*, 203(1):98–108, oct. 2010.
- X. SONG et Z. GUO : Technologies for direct production of flexible H₂/CO synthesis gas. *Energy Conversion and Management*, 47(5):560–569, mars 2006.

- T. STOCKER, éd. *Climate change 2013 : the physical science basis : Working Group I contribution to the Fifth assessment report of the Intergovernmental Panel on Climate Change*. Cambridge University Press, New York, 2014.
- S. SUN, H. TIAN, Y. ZHAO, R. SUN et H. ZHOU : Experimental and numerical study of biomass flash pyrolysis in an entrained flow reactor. *Bioresource Technology*, 101(10):3678–3684, mai 2010.
- G. TINGEY : Kinetics of the water-gas equilibrium reaction. I. The reaction of carbon dioxide with hydrogen. *Journal of Physical Chemistry*, 70(5):1406–1412, 1966.
- R. TURTON et O. LEVENSPIEL : A short note on the drag correlation for spheres. *Powder Technology*, 47(1):83–86, mars 1986.
- Y. UEKI, T. ISAYAMA, R. YOSHIE et I. NARUSE : Effects of various gaseous agents on gasification of woody biomass. In *International Conference on Thermal Treatment Technologies and Hazardous Waste Combustors 2010*, p. 151–168. Air and Waste Management Association, 2010.
- L. Van de STEENE : *Thermochimie de la combustion à basses températures de solides pulvérisés : application à un charbon*. Thèse de doctorat, Institut National Polytechnique de Toulouse, INPT, 1999.
- A. Van der DRIFT, H. BOERRIGTER, B. CODA, M. CIEPLIK et K. HEMMES : Entrained flow gasification of biomass : Ash behaviour, feeding issues, and system analyses. Rap. tech. ECN-C-04-039, ECN, avr. 2004.
- M. VASCELLARI, R. ARORA, M. POLLACK et C. HASSE : Simulation of entrained flow gasification with advanced coal conversion submodels. Part 1 : Pyrolysis. *Fuel*, 113:654–669, nov. 2013.
- Y. WANG, T. NAMIOKA et K. YOSHIKAWA : Effects of the reforming reagents and fuel species on tar reforming reaction. *Bioresource Technology*, 100(24):6610–6614, déc. 2009.
- H. WATANABE, K. TANNO, H. UMETSU et S. UMEMOTO : Modeling and simulation of coal gasification on an entrained flow coal gasifier with a recycled CO₂ injection. *Fuel*, 142:250–259, 2015.
- H. WATANABE, Y. MORINAGA et K. OKAZAKI : Steam-reforming characteristics of heavy and light tars derived from cellulose. *Journal of Thermal Science and Technology*, 7(1):180–189, 2012.
- L. WEI, S. XU, L. ZHANG, C. LIU, H. ZHU et S. LIU : Steam gasification of biomass for hydrogen-rich gas in a free-fall reactor. *International Journal of Hydrogen Energy*, 32(1):24–31, jan. 2007.
- L. WEI, S. XU, L. ZHANG, H. ZHANG, C. LIU, H. ZHU et S. LIU : Characteristics of fast pyrolysis of biomass in a free fall reactor. *Fuel Processing Technology*, 87(10):863–871, oct. 2006.

- F. WEILAND, H. HEDMAN, M. MARKLUND, H. WIINIKKA, O. ÖHRMAN et R. GEBART : Pressurized oxygen blown entrained-flow gasification of wood powder. *Energy & Fuels*, 27(2):932–941, fév. 2013.
- F. WEILAND, M. NORDWAEGER, I. OLOFSSON, H. WIINIKKA et A. NORDIN : Entrained flow gasification of torrefied wood residues. *Fuel Processing Technology*, 125:51–58, sept. 2014.
- F. WEILAND, H. WIINIKKA, H. HEDMAN, J. WENNEBRO, E. PETTERSSON et R. GEBART : Influence of process parameters on the performance of an oxygen blown entrained flow biomass gasifier. *Fuel*, 153:510–519, août 2015.
- H. WIINIKKA, F. WEILAND, E. PETTERSSON, O. ÖHRMAN, P. CARLSSON et J. STJERNBERG : Characterisation of submicron particles produced during oxygen blown entrained flow gasification of biomass. *Combustion and Flame*, 161(7):1923–1934, juil. 2014.
- D. WORSTER : *Les pionniers de l'écologie : une histoire des idées écologiques*. Ed. Sang de la terre, Paris, 1992.
- H. YU, Z. LI, X. YANG, L. JIANG, Z. ZHANG et D. CHEN : Experimental research on oxygen-enriched gasification of straw in an entrained-flow gasifier. *Journal of Renewable and Sustainable Energy*, 5(5):053127, sept. 2013.
- R. ZANZI, K. SJÖSTRÖM et E. BJÖRNBOM : Rapid pyrolysis of agricultural residues at high temperature. *Biomass and Bioenergy*, 23(5):357–366, nov. 2002.
- K. ZHANG, H. LI, Z. WU et T. MI : The thermal cracking experiment research of tar model compound. In *International Conference on Energy and Environment Technology, 2009. ICEET '09*, vol. 3, p. 655–659, oct. 2009.
- Y. ZHANG, M. ASHIZAWA, S. KAJITANI et K. MIURA : Proposal of a semi-empirical kinetic model to reconcile with gasification reactivity profiles of biomass chars. *Fuel*, 87(4–5):475–481, avr. 2008.
- Y. ZHANG, S. KAJITANI, M. ASHIZAWA et K. MIURA : Peculiarities of rapid pyrolysis of biomass covering medium- and high-temperature ranges. *Energy & Fuels*, 20(6):2705–2712, nov. 2006.
- Y. ZHANG, S. KAJITANI, M. ASHIZAWA et Y. OKI : Tar destruction and coke formation during rapid pyrolysis and gasification of biomass in a drop-tube furnace. *Fuel*, 89(2):302–309, fév. 2010.
- Y. ZHAO, S. SUN, H. TIAN, J. QIAN, F. SU et F. LING : Characteristics of rice husk gasification in an entrained flow reactor. *Bioresource Technology*, 100(23):6040–6044, déc. 2009.
- Y. ZHAO, S. SUN, H. ZHOU, R. SUN, H. TIAN, J. LUAN et J. QIAN : Experimental study on sawdust air gasification in an entrained-flow reactor. *Fuel Processing Technology*, 91(8):910–914, août 2010.
- J. ZHOU, Q. CHEN, H. ZHAO, X. CAO, Q. MEI, Z. LUO et K. CEN : Biomass–oxygen gasification in a high-temperature entrained-flow gasifier. *Biotechnology Advances*, 27(5):606–611, sept. 2009.

- X. ZHU et C. SHENG : Evolution of the char structure of lignite under heat treatment and its influences on combustion reactivity. *Energy & Fuels*, 24(1):152–159, jan. 2010.

Annexe A

Calculs des rendements en goudrons avec le tar protocol

Comme cela a été présenté dans le paragraphe 3.1.2, le dispositif de prélèvement de goudrons est constitué de 5 flacons remplis d'isopropanol dans lesquels les goudrons sont échantillonnés. La masse de solution de chacun des flacons est pesée à la fin de l'expérience et chacune des solutions est analysée par GC-FID. Nous mesurons aussi le volume de gaz échantillonné ainsi que le temps d'échantillonnage. La concentration massique du goudron i dans le gaz est calculé par la relation A.1.

$$[m_i] = \sum_j \frac{C_{i,j} V_j}{V_g} \quad (\text{A.1})$$

Avec $[m_i]$ la concentration massique du goudron i dans le gaz prélevé en g.Nm^{-3} , $C_{i,j}$ la concentration massique du goudrons i dans le flacon j en g.L^{-1} , V_j le volume de solution dans le flacon j en L et V_g le volume de gaz prélevé pendant l'essai en Nm^3 .

De la même manière que pour des rendements en gaz on peut calculer le débit de gaz + goudrons avec la relation A.2.

$$\dot{V}_g = \frac{\dot{V}_{N_2}}{\left(1 - \sum_{i=\text{gaz}} x_i - \sum_{i=\text{goudrons}} x_i\right)} \quad (\text{A.2})$$

Avec \dot{V}_g le débit volumique total de gaz et de goudrons en $\text{Nm}^3.\text{s}^{-1}$, \dot{V}_{N_2} le débit volumique de N_2 en $\text{Nm}^3.\text{s}^{-1}$ et x_i la fraction volumique de i . Pour les goudrons x_i est calculé à partir de $[m_i]$.

$$x_i = \frac{[m_i] R T_N}{M_i P_N} \quad (\text{A.3})$$

Avec T_N et P_N la température et la pression normale, R la constante des gaz parfait et M_i la masse molaire de i .

Finalement, connaissant le débit de biomasse i le rendement du goudron i peut être calculé avec l'équation A.4.

$$\eta_i = \frac{[m_i]\dot{V}_g}{\dot{m}_{biomasse,daf}} \quad (\text{A.4})$$

Avec η_i le rendement massique de i en g.kg^{-1} daf, et $\dot{m}_{biomasse,daf}$ le débit massique de biomasse sèche et sans cendres injecté en kg.s^{-1} .

Annexe B

Calcul des incertitudes de mesures

B.1 Incertitudes sur les rendements en gaz

On cherche à calculer le rendement molaire en gaz défini par l'équation B.1.

$$\eta_i = \frac{\dot{n}_i}{\dot{m}_{biomasse}(1 - W)(1 - ASH)} \quad (B.1)$$

Avec η_i , le rendement molaire de i en mol.kg^{-1} daf, \dot{n}_i le flux molaire de i en mol.min^{-1} , $\dot{m}_{biomasse}$ le flux massique de biomasse en g.min^{-1} , W la fraction massique d'humidité dans la biomasse brute et ASH la fraction massique de cendres sur base sèche. Le flux molaire \dot{n}_i est calculé avec l'équation B.2 (voir p. 175).

$$\dot{n}_i = x_i \frac{\dot{n}_{N_2}}{\left(1 - \sum_{i \neq N_2} x_i\right)} \quad (B.2)$$

L'incertitude de mesure peut donc être calculée par l'équation B.3.

$$\frac{\Delta \eta_i}{\eta_i} = \frac{\Delta \dot{m}_{biomasse}}{\dot{m}_{biomasse}} + \frac{\Delta W}{(1 - W)} + \frac{\Delta ASH}{(1 - ASH)} + \frac{\Delta x_i}{x_i} + \frac{\Delta \dot{n}_{N_2}}{\dot{n}_{N_2}} + \frac{\sum_{i \neq N_2} \Delta x_i}{1 - \sum_{i \neq N_2} x_i} \quad (B.3)$$

Les incertitudes relatives de mesure de l'humidité et du taux de cendres de la biomasse ainsi que l'incertitude relative sur la fraction molaire de N_2 sont négligeables par rapport aux autres ($< 1\%$). L'expression utilisée pour calculer les incertitudes est alors :

$$\frac{\Delta \eta_i}{\eta_i} = \frac{\Delta \dot{m}_{biomasse}}{\dot{m}_{biomasse}} + \frac{\Delta x_i}{x_i} + \frac{\Delta \dot{n}_{N_2}}{\dot{n}_{N_2}} \quad (B.4)$$

Avec $\frac{\Delta \dot{m}_{biomasse}}{\dot{m}_{biomasse}} = 2 \%$ et $\frac{\Delta \dot{n}_{N_2}}{\dot{n}_{N_2}} = 3 \%$. Les valeurs de $\frac{\Delta x_i}{x_i}$ sont données dans le tableau 3.2.

B.2 Incertitudes sur les rendements en char

Le rendement en char est calculé par l'équation B.5 et le taux de cendres du char est calculé à partir de l'équation B.6.

$$\eta_{char} = \frac{\theta_{biomasse}}{\theta_{char}} \quad (B.5)$$

$$\theta_{char} = \frac{m_{coupelle+cendres} - m_{coupelle}}{m_{coupelle+char} - m_{coupelle}} = \frac{m_{cendres}}{m_{char}} \quad (B.6)$$

L'incertitude de mesure Δm de la masse est donnée par la balance utilisée, et est de 1 mg. On peut écrire l'incertitude relative sur le taux de cendres du char avec l'équation B.7.

$$\frac{\Delta \theta_{char}}{\theta_{char}} = \left(\frac{2\Delta m}{m_{char}} + \frac{2\Delta m}{m_{cendres}} \right) \quad (B.7)$$

L'expression de l'incertitude du rendement en char est alors :

$$\frac{\Delta \eta_{char}}{\eta_{char}} = \left(\frac{2\Delta m}{m_{char}} + \frac{2\Delta m}{m_{cendres, char}} \right) + \left(\frac{2\Delta m}{m_{biomasse}} + \frac{2\Delta m}{m_{cendres, biomasse}} \right) \quad (B.8)$$

Annexe C

Procédure d'optimisation des paramètres cinétiques des réactions de gazéification

Les paramètres cinétiques des réactions de gazéification du char par H_2O et CO_2 utilisés dans le modèle sont au nombre de 6 : 3 pour la gazéification au H_2O et 3 pour la gazéification au CO_2 . Ces paramètres ont été optimisés à partir des rendements en char obtenus en pyrolyse, et en présence de H_2O ou de CO_2 pour 4 températures entre 800 et 1400 °C, soit 12 points expérimentaux. Nous avons fait l'hypothèse que la teneur en H_2O et en CO_2 était constante dans le réacteur et égale à la quantité mesurée en sortie de four à chute. Cette hypothèse est cohérente avec les résultats de simulation selon lesquels les teneurs en H_2O et en CO_2 sont relativement constantes une fois que la pyrolyse est finie. Les données utilisées pour l'optimisation sont fournies dans le tableau C.1.

Essais	Rendement char (g.g ⁻¹ db)	% H ₂ O	% CO ₂
Pyrolyse	800 °C	0,0756	1,15
	1000 °C	0,0614	1,26
	1200 °C	0,0549	0,972
	1400 °C	0,0439	0,639
Ajout de H ₂ O	800 °C	0,0754	3,99
	1000 °C	0,0602	4,06
	1200 °C	0,0368	4,17
	1400 °C	0,0037	4,06
Ajout de CO ₂	800 °C	0,0758	1,07
	1000 °C	0,0586	1,26
	1200 °C	0,0431	1,82
	1400 °C	0,0142	1,89

Tableau C.1 – Résultats expérimentaux utilisés pour l'optimisation des paramètres cinétiques des réactions de gazéification

La fonction objectif à minimiser est donnée par l'équation C.1.

$$E = \sum_i \left(\frac{m_{exp,i} - m_{calc,i}}{m_{exp,i}} \right)^2 \quad (C.1)$$

Avec $m_{exp,i}$ et $m_{calc,i}$ les masses de char expérimentales et calculées pour l'expérience i . Nous avons utilisé la fonction *fmincon* de Matlab pour optimiser les paramètres. Nous avons aussi soumis les contraintes suivantes pour l'optimisation :

- $100 < Ea_i < 200 \text{ kJ.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$
- $100 < A_i < 100000000 \text{ s}^{-1}.\text{Pa}^{-n}$
- $0,4 < n_i < 1$

La procédure de calcul utilisée pour identifier les paramètres est présentée dans la figure C.1.

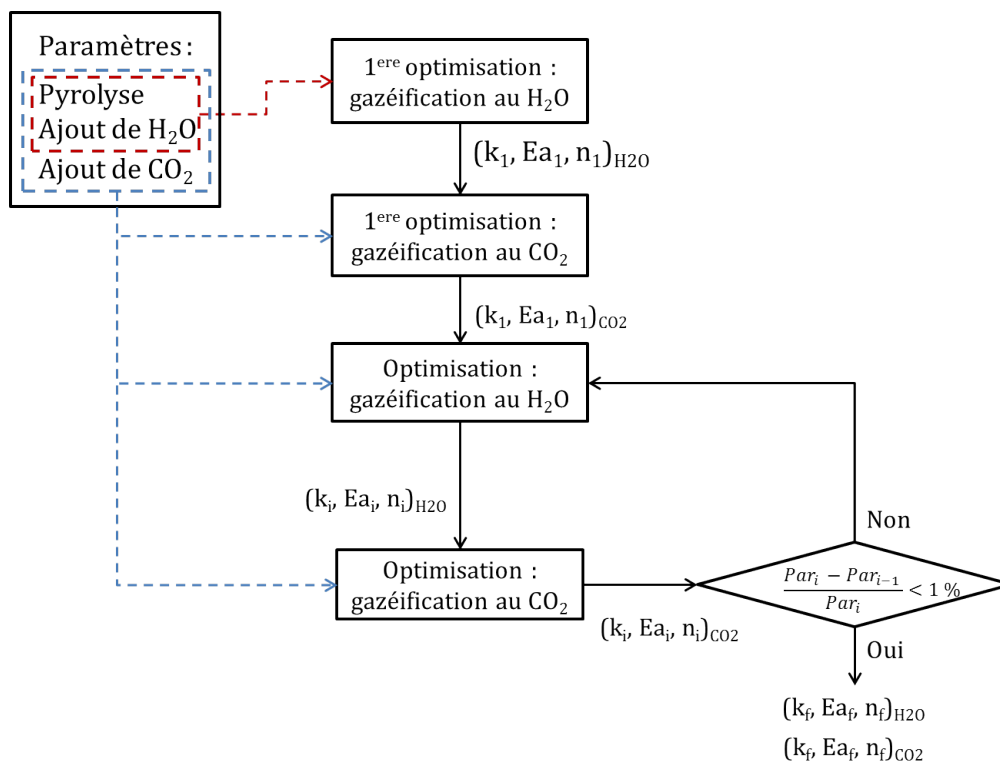


FIGURE C.1 – Procédure d’identification des paramètres cinétiques des réactions de gazéification au H₂O et au CO₂

Ainsi, les paramètres cinétiques de la réaction de gazéification à la vapeur d’eau sont optimisés à partir des données obtenues en pyrolyse et en présence de vapeur d’eau. Puis les paramètres de la réaction de gazéification au CO₂ sont à leur tour optimisés avec les 12 points expérimentaux. Enfin, les paramètres cinétiques des réactions de gazéification par H₂O et par CO₂ sont tour à tour optimisés jusqu’à ce que les paramètres cinétiques ne varient plus. Nous avons utilisé cette procédure car si nous cherchons à optimiser directement les 6 paramètres avec les 12 points expérimentaux cela donne des résultats aberrants. Nous avons aussi vérifié l’unicité de la solution en utilisant différentes initialisations.

Annexe D

Équation d'énergie pour le transfert radiatif

Cette annexe est directement tirée de la note technique de Ratel *et al.* (2013). Les équations qui y sont présentées concernent la modélisation des transferts radiatifs dans GASPARE. Nous rappelons que tous les résultats de simulation GASPARE présentés dans cette thèse ont été obtenus en considérant les espèces CO, CO₂, H₂O et CH₄ comme des gaz semi-transparents. Les autres gaz sont supposés être transparents.

6. Equation d'énergie pour le transfert radiatif

Nous retenons la notation suivante :

- E_i : l'éclairement de la surface i
- J_i : la radiosité de la surface i

La puissance P_i reçue par la surface i est $P_{R\ i} = S_i (E_i - J_i)$

Annexe E

Détail des résultats expérimentaux

Dans cette annexe tous les résultats expérimentaux obtenus et présentés dans ce manuscrit sont détaillés. Les conditions opératoires sont décrites dans les tableaux 3.8 et 3.9. Pour le lot GP, les résultats de la simulation (GASPAR GP) non présentés dans le corps du manuscrit sont également montrés.

E.1 Pyrolyse et gazéification en four à chute (lot PP)

E.1.1 Pyrolyse

Température (°C)	Rendement molaire (mol.kg ⁻¹ daf)									
	H ₂	CO	CO ₂	CH ₄	C ₂ H ₂	C ₂ H ₄	C ₂ H ₆	C ₃ H ₈	C ₆ H ₆	H ₂ O
800	4,96	14,30	2,30	3,77	0,403	1,73	0,156	0,079	0,259	10,28
1000	10,47	15,80	2,39	3,79	1,46	0,576	nd	nd	0,333	9,83
1200	22,26	18,10	2,88	1,49	0,710	0,031	nd	nd	0,041	7,07
1400	27,56	23,59	1,34	0,283	0,135	nd	nd	nd	nd	3,90

Tableau E.1 – Rendements molaires moyens en gaz mesurés en pyrolyse entre 800 et 1400 °C pour le lot PP

Température (°C)	Rendement massique (g.g ⁻¹ db)		
	Gaz	Char	Goudrons + Suies
800	0,845	0,076	0,176
1000	0,887	0,061	0,148
1200	0,852	0,055	0,189
1400	0,853	0,044	0,199

Tableau E.2 – Rendements massiques moyens en gaz, char et goudrons + suies obtenus en pyrolyse entre 800 et 1400 °C pour le lot PP

E.1.2 En présence de H₂O

Température (°C)	Rendement molaire (mol.kg ⁻¹ daf)									
	H ₂	CO	CO ₂	CH ₄	C ₂ H ₂	C ₂ H ₄	C ₂ H ₆	C ₃ H ₈	C ₆ H ₆	H ₂ O
800	5,47	14,82	2,47	3,92	0,422	1,75	0,146	0,087	0,273	38,11
1000	13,39	16,0	3,52	3,87	1,26	0,394	nd	nd	0,345	33,222
1200	29,08	17,70	7,33	2,13	0,453	0,038	nd	nd	0,033	30,29
1400	39,06	25,95	5,64	nd	nd	nd	nd	nd	nd	23,63

Tableau E.3 – Rendements molaires moyens en gaz mesurés en présence de H₂O entre 800 et 1400 °C pour le lot PP

Température (°C)	Rendement massique (g.g ⁻¹ db)		
	Gaz net	Char	Goudrons + Suies
800	0,824	0,075	0,197
1000	0,811	0,060	0,225
1200	0,922	0,037	0,138
1400	0,985	0,004	0,107

Tableau E.4 – Rendements massiques moyens en gaz net, char et goudrons + suies obtenus en présence de H₂O entre 800 et 1400 °C pour le lot PP

E.1.3 En présence de CO₂

Température (°C)	Rendement molaire (mol.kg ⁻¹ daf)									
	H ₂	CO	CO ₂	CH ₄	C ₂ H ₂	C ₂ H ₄	C ₂ H ₆	C ₃ H ₈	C ₆ H ₆	H ₂ O
800	5,40	15,37	20,82	4,04	0,438	1,86	0,156	0,086	0,289	10,27
1000	11,15	16,91	20,56	3,73	1,55	0,432	nd	nd	0,329	10,40
1200	18,12	29,77	13,87	1,45	0,411	0,025	nd	nd	0,022	13,25
1400	21,48	39,65	8,84	nd	nd	nd	nd	nd	nd	12,37

Tableau E.5 – Rendements molaires moyens en gaz mesurés en présence de CO₂ entre 800 et 1400 °C pour le lot PP

Température (°C)	Rendement massique (g.g ⁻¹ db)		
	Gaz	Char	Goudrons + Suies
800	0,832	0,075	0,158
1000	0,856	0,059	0,152
1200	0,886	0,043	0,138
1400	0,896	0,014	0,157

Tableau E.6 – Rendements massiques moyens en gaz, char et goudrons + suies obtenus en présence de CO₂ entre 800 et 1400 °C pour le lot PP

E.1.4 En présence de O₂

Température (°C)	Rendement molaire (mol.kg ⁻¹ daf)									
	H ₂	CO	CO ₂	CH ₄	C ₂ H ₂	C ₂ H ₄	C ₂ H ₆	C ₃ H ₈	C ₆ H ₆	H ₂ O
800	5,13	20,92	4,38	2,91	0,297	1,28	0,079	nd	0,162	15,79
1000	8,67	19,97	6,10	3,02	1,03	0,308	nd	nd	0,146	14,59
1200	16,22	19,75	7,67	1,31	0,438	0,015	nd	nd	0,015	12,06
1400	17,80	22,72	5,39	nd	nd	nd	nd	nd	nd	11,34

Tableau E.7 – Rendements molaires moyens en gaz mesurés en présence de O₂ ($\lambda = 0,24$) entre 800 et 1400 °C pour le lot PP

Température (°C)	Rendement molaire (mol.kg ⁻¹ daf)									
	H ₂	CO	CO ₂	CH ₄	C ₂ H ₂	C ₂ H ₄	C ₂ H ₆	C ₃ H ₈	C ₆ H ₆	H ₂ O
800	5,17	23,44	8,66	2,13	0,131	0,711	0,038	nd	0,096	21,0
1000	6,93	13,45	15,13	1,89	0,832	0,152	nd	nd	0,127	18,84
1200	11,64	16,65	14,38	0,851	0,215	nd	nd	nd	nd	19,63
1400	13,20	21,04	12,05	nd	nd	nd	nd	nd	nd	17,76

Tableau E.8 – Rendements molaires moyens en gaz mesurés en présence de O₂ ($\lambda = 0,44$) entre 800 et 1400 °C pour le lot PP

Température (°C)	Rendement molaire (mol.kg ⁻¹ daf)									
	H ₂	CO	CO ₂	CH ₄	C ₂ H ₂	C ₂ H ₄	C ₂ H ₆	C ₃ H ₈	C ₆ H ₆	H ₂ O
800	2,43	11,48	19,33	1,21	0,23	0,595	0,030	nd	0,104	23,55
1000	5,06	9,10	21,55	1,15	0,604	0,080	nd	nd	0,084	24,43
1200	8,15	13,42	18,56	0,582	0,110	nd	nd	nd	nd	20,92
1400	8,11	15,98	17,77	nd	nd	nd	nd	nd	nd	25,11

Tableau E.9 – Rendements molaires moyens en gaz mesurés en présence de O₂ ($\lambda = 0,61$) entre 800 et 1400 °C pour le lot PP

Température (°C)	λ	Conversion du carbone (%)		
		Gaz	Char	Goudrons + Suies
800	0,24	78,5	12,1	9,4
	0,44	88,4	11,3	0,3
	0,61	83,0	11,1	5,9
1000	0,24	78,9	9,7	11,4
	0,44	80,2	9,5	10,3
	0,61	81,4	9,3	9,3
1200	0,24	71,8	7,7	20,5
	0,44	78,1	5,1	16,9
	0,61	79,2	3,7	17,1
1400	0,24	67,9	2,05	30,0
	0,44	80,0	nd	20,0
	0,61	81,5	0,3	18,2

Tableau E.10 – Répartition moyenne du carbone en gaz, char et goudrons + suies obtenus en présence de O₂ entre 800 et 1400 °C pour le lot PP

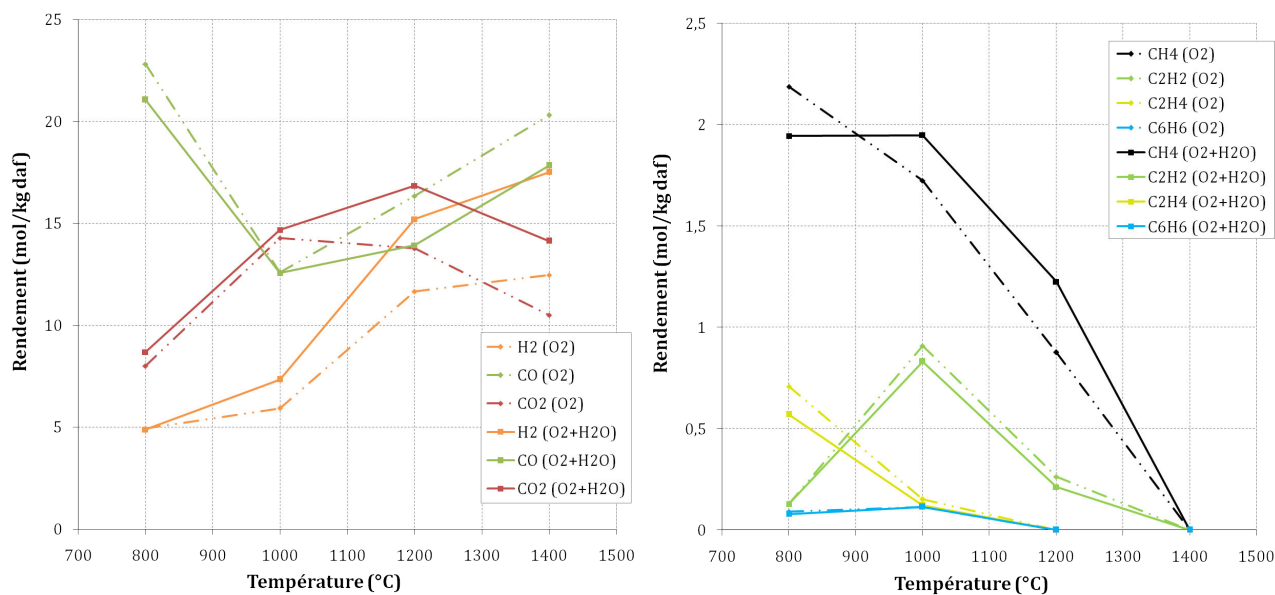
E.1.5 En atmosphère mixte O₂-H₂O

FIGURE E.1 – Rendements molaires des gaz en présence de O₂-H₂O ($\lambda = 0,44$ et S/B = 0,55) (traits pleins) et en présence de O₂ ($\lambda = 0,44$) (traits pointillés) entre 800 et 1400 °C

Température (°C)	Rendement molaire (mol.kg ⁻¹ daf)								
	H ₂	CO	CO ₂	CH ₄	C ₂ H ₂	C ₂ H ₄	C ₂ H ₆	C ₃ H ₈	C ₆ H ₆
800	4,89	21,06	8,68	1,95	0,129	0,570	0,025	nd	0,079
1000	7,34	12,56	14,67	1,95	0,831	0,122	nd	nd	0,114
1200	15,20	13,92	16,84	1,23	0,211	nd	nd	nd	nd
1400	17,51	17,83	14,13	nd	nd	nd	nd	nd	nd

Tableau E.11 – Rendements molaires moyens en gaz mesurés en présence de O₂ + H₂O entre 800 et 1400 °C pour le lot PP

E.2 Pyrolyse et gazéification en four à chute (lot GP)

E.2.1 Pyrolyse

Température (°C)	Rendement molaire (mol.kg ⁻¹ daf)									
	H ₂	CO	CO ₂	CH ₄	C ₂ H ₂	C ₂ H ₄	C ₂ H ₆	C ₃ H ₈	C ₆ H ₆	H ₂ O
800	0,932	2,62	0,795	0,579	0,102	0,303	0,080	nd	0,035	7,45
1000	4,94	9,38	1,55	2,10	0,926	0,682	0,032	nd	0,173	3,80
1200	16,34	14,48	2,90	1,57	1,41	0,096	nd	nd	0,090	8,840
1400	25,79	22,82	1,42	0,443	0,672	nd	nd	nd	nd	4,68

Tableau E.12 – Rendements molaires moyens en gaz mesurés en pyrolyse entre 800 et 1400 °C pour le lot GP

E.2.2 En présence de O₂

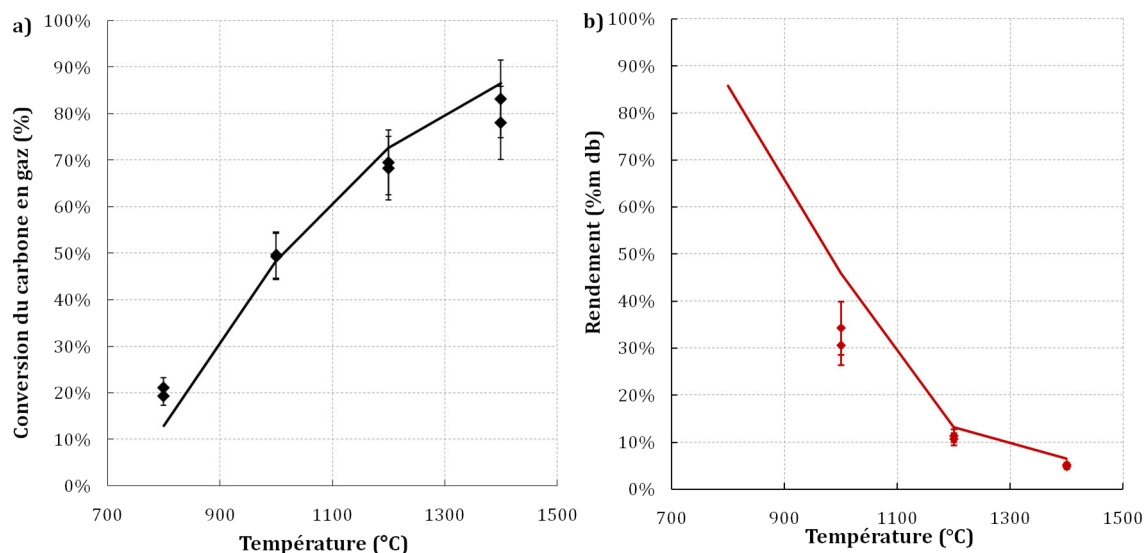


FIGURE E.2 – Conversion du carbone en gaz et rendements en char expérimentaux et simulés (GASPAR GP) en présence de O₂ pour le lot GP en fonction de la température

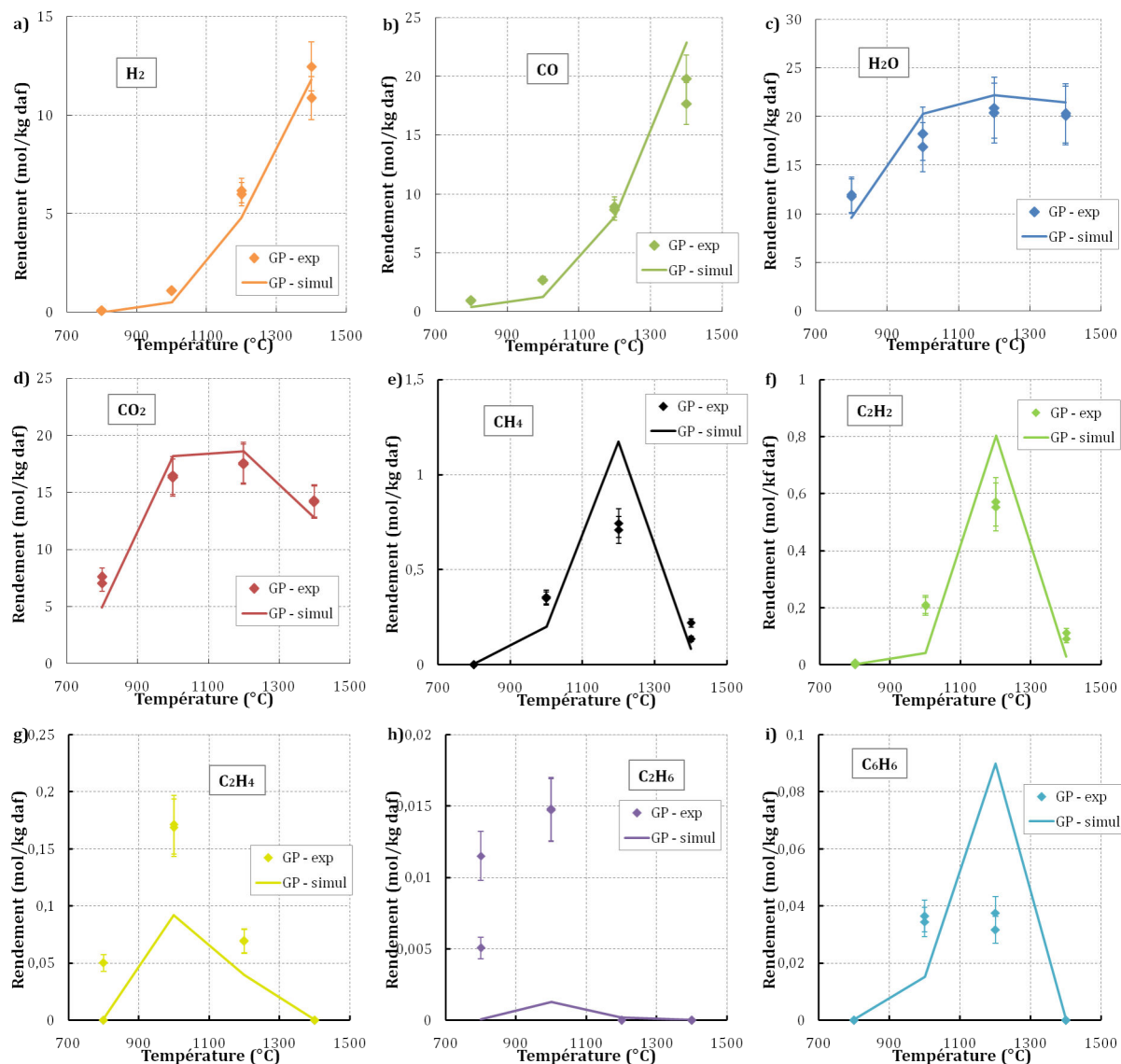


FIGURE E.3 – Rendements molaires expérimentaux et simulés (GASPAR GP) en H₂ a), CO b), H₂O c), CO₂ d), CH₄ e), C₂H₂ f), C₂H₄ g), C₂H₆ h) et C₆H₆ i) en présence de O₂ pour le lot GP en fonction de la température

Température (°C)	Rendement molaire (mol.kg ⁻¹ daf)									
	H ₂	CO	CO ₂	CH ₄	C ₂ H ₂	C ₂ H ₄	C ₂ H ₆	C ₃ H ₈	C ₆ H ₆	H ₂ O
800	0,098	0,953	7,32	nd	0,003	0,025	0,008	nd	nd	11,88
1000	1,09	2,70	16,41	0,352	0,208	0,170	0,015	nd	0,035	17,55
1200	6,03	8,77	17,54	0,725	0,561	0,069	nd	nd	0,035	20,64
1400	11,58	18,76	14,21	0,178	0,101	nd	nd	nd	nd	20,22

Tableau E.13 – Rendements molaires moyens en gaz mesurés en présence de O₂ entre 800 et 1400 °C pour le lot GP

E.3 Gazéification en RFE pilote

Lot	Pression (bara)	λ	Température (°C)			Conversion de C en gaz
			haut	milieu	bas	
LX-R-355	2	0,27	1032	1038	1007	88,3 %
		0,36	1137	1178	1153	97,3 %
		0,45	1242	1304	1278	100,6 %
	7	0,36	1106	1143	1106	99,6 %
LX-30-B	2	0,27	1042	1048	1006	89,8 %
		0,36	1142	1178	1142	100,0 %
		0,45	1238	1305	1276	98,9 %
	7	0,36	1133	1158	1116	98,0 %

Tableau E.14 – Températures et conversion du carbone en gaz moyennes dans le RFE pilote

Pression (bara)	λ	Rendement molaire (mol.kg ⁻¹ daf)						
		H ₂	CO	CO ₂	CH ₄	C ₂ H ₂	C ₂ H ₄	C ₆ H ₆
2	0,27	13,1	23,1	9,05	3,13	0,235	0,384	0,117
	0,36	16,1	28,1	9,97	1,81	0,139	0,068	0,030
	0,45	16,1	29,3	11,4	0,744	0,069	0,016	0,005
7	0,36	17,4	28,7	10,4	2,16	0,003	0,013	0,014

Tableau E.15 – Rendements molaires en gaz mesurés en sortie du RFE pilote (lot LX-R-355)

Pression (bara)	λ	Rendement molaire (mol.kg ⁻¹ daf)						
		H ₂	CO	CO ₂	CH ₄	C ₂ H ₂	C ₂ H ₄	C ₆ H ₆
2	0,27	13,2	24,1	8,71	3,15	0,209	0,411	0,104
	0,36	16,6	29,1	9,81	1,96	0,145	0,092	0,033
	0,45	15,5	28,9	11,2	0,661	0,062	0,018	0,006
7	0,36	17,2	28,7	10,1	1,95	0,003	0,014	0,013

Tableau E.16 – Rendements molaires en gaz mesurés en sortie du RFE pilote (lot LX-30-B)

Lot	Pression (bara)	λ	Débit syngaz (Nm ³ .min ⁻¹)	PCI syngaz (MJ.Nm ⁻³)	$\eta_{gf-elec}$	$\eta_{gf-fuel}$
LX-R-355	2	0,27	1,60	12,2	77,2 %	56,0 %
		0,36	1,81	10,9	77,9 %	67,6 %
		0,45	1,87	10,0	74,4 %	70,2 %
	7	0,36	1,94	10,8	82,7 %	72,2 %
LX-30-B	2	0,27	1,62	12,2	78,7 %	57,6 %
		0,36	1,85	11,0	80,8 %	69,6 %
		0,45	1,95	9,98	77,1 %	73,1 %
	7	0,36	1,89	10,7	80,4 %	71,0 %

Tableau E.17 – Débit volumique et PCI du gaz de synthèse, et rendement sur gaz froid en RFE pilote

Annexe F

Calculs exploratoires vers des tailles plus élevées

La problématique industrielle qui a motivé l'étude de l'influence de la taille de particule est le coût de broyage de la biomasse. Il serait donc intéressant de savoir quelle est la taille de particule maximale qu'il est possible de convertir dans un RFE. Nous avons réalisé des calculs exploratoires avec le logiciel GASPARGP pour estimer le temps minimal nécessaire pour que la pyrolyse de la biomasse soit complète, pour des tailles de particules de 250 à 2000 μm et des températures allant de 800 à 1400 $^{\circ}\text{C}$. Les temps de passage minimaux des particules et les longueurs de four à chute correspondantes sont présentés sur la figure F.1 en fonction de la température.

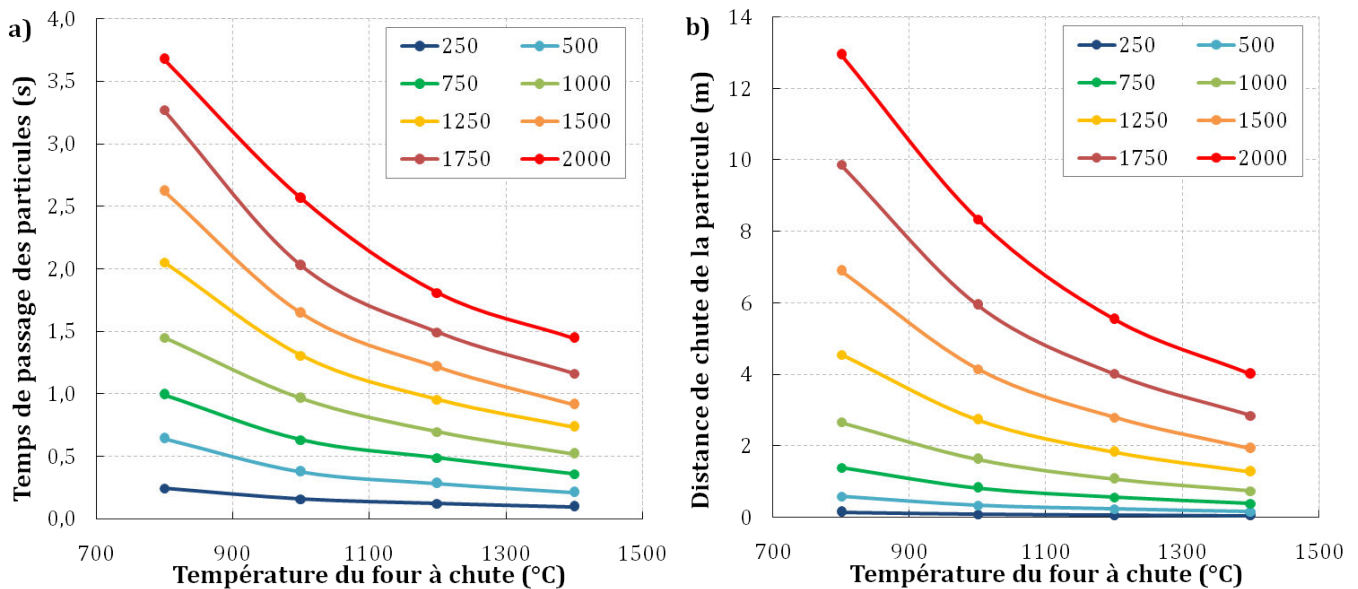


FIGURE F.1 – Temps de passage a) et longueur de four à chute b) nécessaires pour la pyrolyse complète des particules selon leur taille (en μm) (résultats GASPARGP)

Logiquement, plus la température est élevée et plus la taille de particule est faible, plus le temps de séjour ou la distance de chute nécessaire à la pyrolyse totale sont faibles. Selon la

figure F.1, la pyrolyse complète de particules de 2 mm dans un four à chute à 1400 °C nécessite un temps de passage de 1,4 s, ce qui correspond à une longueur de four à chute de 4 m. Pour des particules de 1 mm dans un réacteur à 800 °C, le temps de passage nécessaire est de 1,5 s ce qui correspond à une longueur de four à chute de 2,7 m. Nous n'avons cependant pas intégré dans nos estimations la cinétique de gazéification des chars produits, qui devra être également considérée pour déterminer le temps de passage nécessaire à la conversion complète des particules de solide résiduel en gaz.

Annexe G

Modification de la modélisation des transferts radiatifs dans GASPAR RFE

Le modèle GASPAR validé avec les essais en four à chute a été utilisé pour simuler les essais réalisés en RFE. Ces deux réacteurs sont pourtant très différents de par leur taille, leur mode de chauffage, la pression etc. Le modèle GASPAR n'est donc pas validé pour modéliser le RFE pilote. Cependant, en première approche de modélisation nous avons utilisé GASPAR avec une version "adaptée" qui intègre, entre autre, une modification concernant les transferts de chaleur radiatifs. Cette modification concerne le calcul des facteur de forme. Dans le four à chute les particules sont très dispersées, on suppose donc qu'elles ne se "voient" pas les unes les autres et ne voient que les parois du four. Les facteurs de forme de la particule i prennent les valeurs suivantes (G.1 et G.2) :

$$F_{i \rightarrow j} = 0 \quad (\text{G.1})$$

$$F_{i \rightarrow f} = 1 \quad (\text{G.2})$$

Avec $F_{i \rightarrow j}$ le facteur de forme de la particule i vers la particule j et $F_{i \rightarrow f}$ le facteur de forme de la particule i vers le four. On peut alors en déduire les facteurs de forme du four vers la particule i (Équation G.3) et du four sur lui même (Équation G.4).

$$F_{f \rightarrow i} = \frac{S_i}{S_f} \quad (\text{G.3})$$

$$F_{f \rightarrow f} = 1 - N_p \frac{S_i}{S_f} \quad (\text{G.4})$$

Avec S_i la surface de la particule i , S_f la surface du four et N_p le nombre de particules.

Pour la modélisation du RFE, l'hypothèse de particules très dispersées n'est plus valide. Le modèle a donc été modifié en considérant que le flux de particules est trop dense pour que le four rayonne sur lui même. Le facteur de forme du four sur lui même est donc nul ce qui permet de déduire le facteur de forme du four sur la particule i (Équations G.5 et G.6)

$$F_{f \rightarrow f} + \sum_{N_p} F_{f \rightarrow i} = 1 \quad (\text{G.5})$$

$$F_{f \rightarrow i} = \frac{1}{N_p} \quad (\text{G.6})$$

On peut alors déduire le facteur de forme de la particule i sur le four qui est donné par l'équation G.7

$$F_{i \rightarrow f} = \frac{S_f}{S_i N_p} \quad (\text{G.7})$$

Annexe H

Analyse de sensibilité sur le modèle de GASPAR RFE

Une analyse de sensibilité à été réalisée avec le modèle GASPAR adapté au RFE afin de mieux comprendre l'influence de différents paramètres que sont le coefficient de transfert de chaleur convectif entre les parois et le gaz d'une part, et la température de paroi du RFE d'autre part. Ces calculs ont été réalisés pour le cas $\lambda = 0,45$ et $P = 2$ bar.

H.1 Influence du coefficient de transfert de chaleur convectif entre les parois et le gaz

Le transfert de chaleur entre les parois du four et le gaz influence très fortement la température du gaz dans le RFE. La modélisation des transferts de chaleur dans GASPAR utilise le coefficient h_{fe} en $\text{W.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$ qui peut être modifié par l'utilisateur.

Nous avons fait varier h_{fe} autour de $4.10^5 \text{ W.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$ qui est la valeur finalement utilisée dans GASPAR RFE. Ainsi, les valeurs de h_{fe} étudiées sont 1.10^4 , 4.10^5 et $1.10^8 \text{ W.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$. La température de paroi est fixée à 1304°C , qui est la température mesurée expérimentalement. La température du gaz et la conversion du carbone en gaz simulées sont présentées dans les figures H.1 a) et b) en fonction du temps de séjour des gaz.

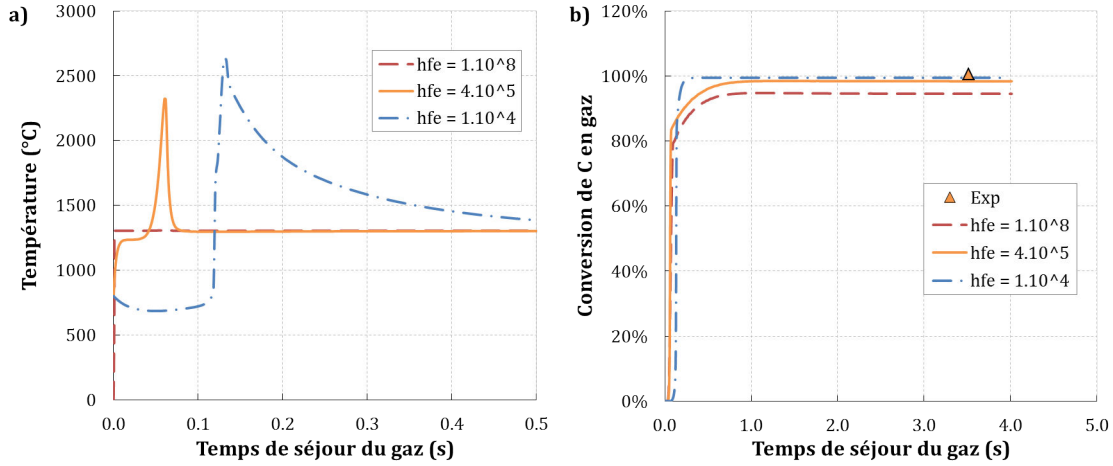


FIGURE H.1 – Température du gaz (zoom sur les 0,5 premières secondes) a) et conversion du carbone en gaz b) en fonction du temps de séjour du gaz pour différentes valeurs de h_{fe} (en $\text{W.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$)

L'évolution de la température du gaz est très différente selon la valeur du coefficient de transfert h_{fe} . Ainsi pour un faible coefficient d'échange, $h_{fe} = 1.10^4 \text{ W.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$, la température du gaz en entrée du réacteur fixée à 800 °C, diminue tout d'abord jusqu'à 691 °C à cause du séchage des particules. Ensuite, elle augmente très brutalement jusqu'à 2630 °C du fait de la combustion des gaz de pyrolyse. Enfin la température du gaz diminue jusqu'à la température imposée aux parois. On peut noter que la température du gaz reste supérieure à 1500 °C entre 0,12 et 0,36 s. Lorsque l'on augmente h_{fe} les transferts de chaleur entre les parois et le gaz augmentent et la température du gaz tend plus vite vers la température des parois. Ainsi lorsque $h_{fe} = 4.10^5 \text{ W.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$, la température du gaz augmente brièvement jusqu'à 2322 °C puis elle diminue rapidement pour atteindre la température des parois. Ainsi la température du gaz n'est supérieure à 1500 °C que durant 0,017 s. Enfin, lorsque le coefficient de transfert est le plus élevé, $h_{fe} = 1.10^8 \text{ W.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$, les transferts de chaleur sont tellement importants que le séchage des particules et la combustion des gaz n'ont plus d'influence sur la température du gaz qui reste stable à 1304 °C. On voit donc ici l'importance du choix de ce paramètre qui influence fortement la température du gaz et donc aussi les rendements finaux en produits de gazéification puisque les cinétiques de réaction dépendent directement de la température du gaz. Il est intéressant de noter que la température maximale calculée avec le modèle CFD du RFE développé par Gebrewold (2010) est d'environ 2200-2250 °C, donc relativement proche de la température maximale calculée avec GASPAR RFE et $h_{fe} = 4.10^5 \text{ W.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$.

Quel que soit h_{fe} la conversion du carbone en gaz augmente avec le temps puis se stabilise (Figure H.1 b)). Cependant la conversion finale du carbone en gaz dépend de la valeur de h_{fe} . Ainsi elle est de 99,5 % pour $h_{fe} = 1.10^4 \text{ W.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$, de 98,4 % pour $h_{fe} = 4.10^5 \text{ W.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$ et de 94,5 % pour $h_{fe} = 1.10^8 \text{ W.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$. Cette différence s'explique par le fait que les précurseurs de suies sont craqués lorsque la température du gaz augmente. Pour $h_{fe} = 1.10^4$ et $4.10^5 \text{ W.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$, ils sont totalement consommés dans la zone chaude. L'absence de forte élévation de température pour $h_{fe} = 1.10^8 \text{ W.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$ fait que des suies sont produites, ce qui diminue la conversion du carbone en gaz.

Les rendements molaires en H_2 , CO , CO_2 , CH_4 , C_2H_2 , C_2H_4 et C_6H_6 (valeurs expérimentales et résultats de simulation pour différents valeur de h_{fe}) sont présentés dans la figure H.2 en fonction du temps de séjour des gaz.

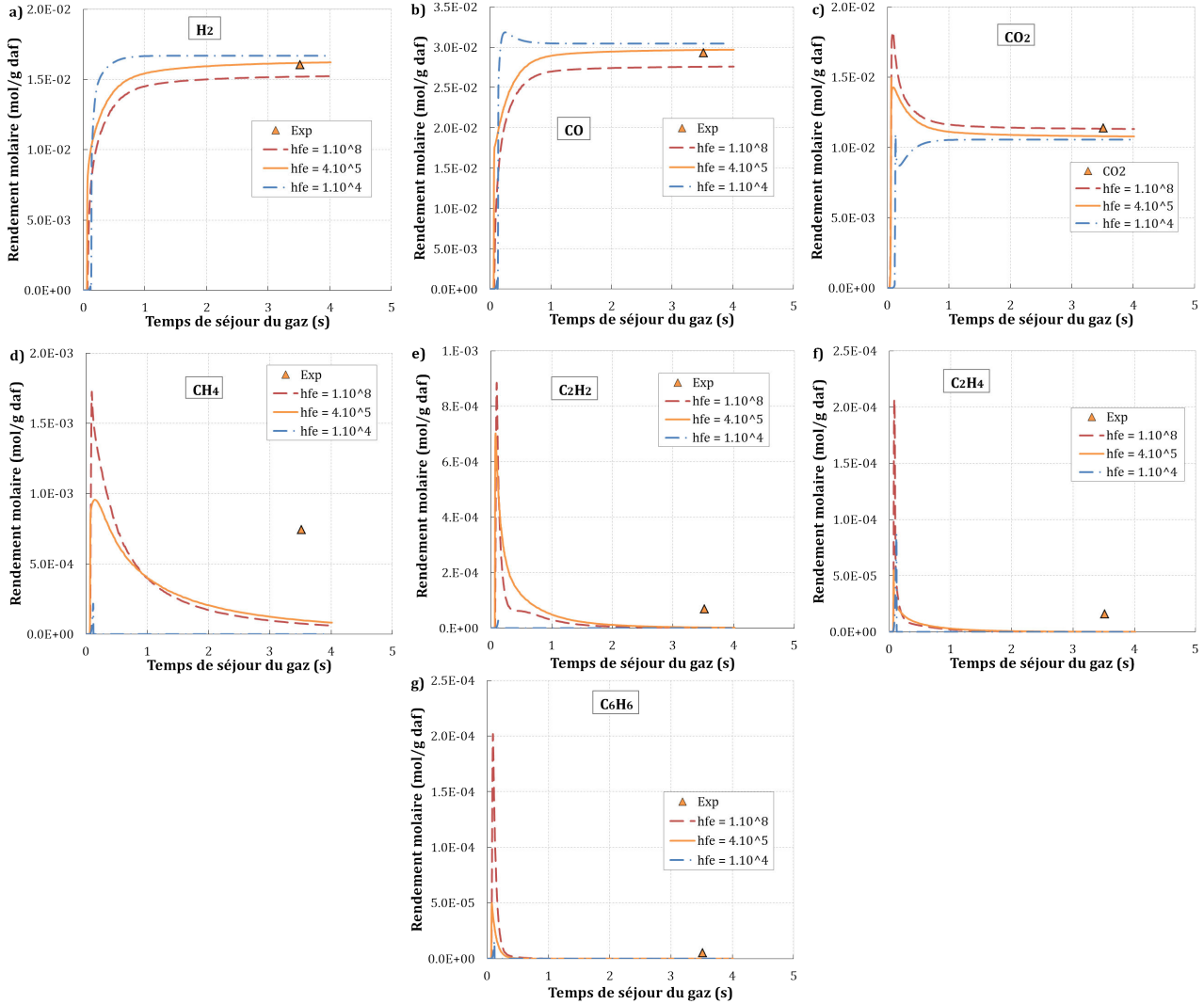


FIGURE H.2 – Rendements molaires en H_2 a), CO b), CO_2 c), CH_4 d), C_2H_2 e), C_2H_4 f) et C_6H_6 g) en fonction du temps de séjour du gaz (valeurs expérimentales et simulations pour différentes valeurs de h_{fe})

La variation de h_{fe} influence assez peu les rendements en H_2 , CO et CO_2 . Cela est dû en grande partie au fait que l'équilibre de la réaction de gaz à l'eau est atteint en sortie du réacteur. On constate tout de même que les rendements expérimentaux en H_2 , CO et CO_2 sont globalement mieux représentés avec $h_{fe} = 4.10^5$ W.kg⁻¹.K⁻¹. Les rendements des hydrocarbures légers pour $h_{fe} = 4.10^5$ et 1.10^8 W.kg⁻¹.K⁻¹ sont assez proches. Les rendements en hydrocarbures sont sous-estimés par le modèle. On remarque que lorsque $h_{fe} = 1.10^4$ W.kg⁻¹.K⁻¹ les rendements des hydrocarbures légers sont nuls à la sortie du RFE. Cela est dû au craquage de ces

espèces dans la zone où la température est très élevée.

Pour conclure sur l'influence du coefficient de transfert h_{fe} , il faut souligner qu'il influence très fortement la température du gaz calculée par le modèle et que les meilleurs résultats ont été obtenus avec le coefficient $h_{fe} = 4.10^5 \text{ W.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$.

H.2 Influence de la température des parois

Dans le modèle, nous avons fait le choix de fixer la température des parois à la valeur mesurée expérimentalement à mi-hauteur dans le réacteur. Pour cette étude de sensibilité, nous avons donc fait varier la température des parois autour de la température moyenne mesurée au milieu du réacteur qui est de 1304 °C. Les températures étudiées sont 1204 - 1254 - 1304 - 1354 °C. Le coefficient h_{fe} est pris égal à $4.10^5 \text{ W.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$.

La température du gaz et la conversion du carbone en gaz sont présentées dans les figures H.3 a) et b) en fonction du temps de séjour des gaz.

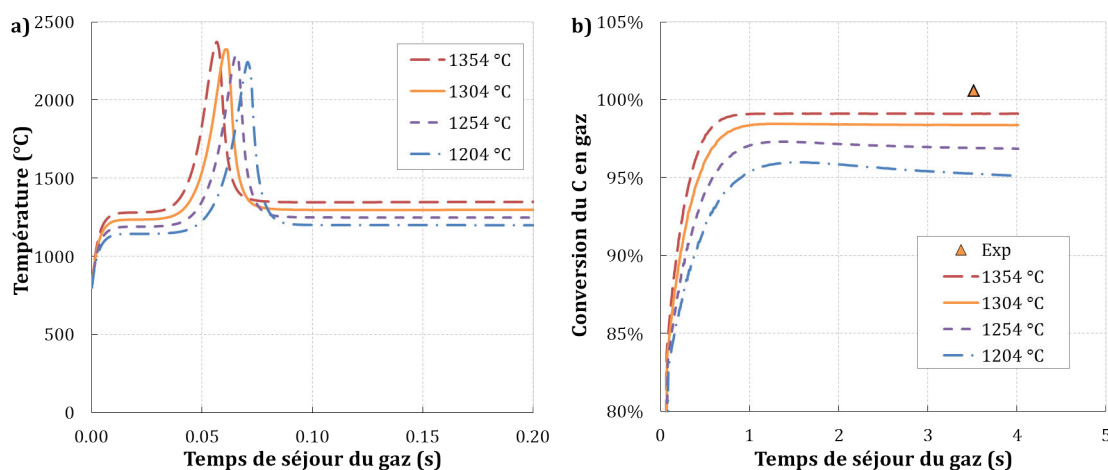


FIGURE H.3 – Température du gaz (zoom sur les 0,2 premières secondes) a) et conversion du carbone en gaz b) en fonction du temps de séjour du gaz pour différentes températures de paroi

Quelle que soit la température de paroi, l'évolution de la température du gaz est très similaire. Ainsi elle augmente d'abord puis diminue brusquement en passant par un maximum compris entre 2240 et 2370 °C. Ensuite la température du gaz se stabilise à la température de la paroi.

La conversion du carbone en gaz atteinte en sortie du RFE augmente avec la température de la paroi. Il semble que cela soit majoritairement dû au fait que plus la température est élevée, moins les suies sont produites du fait de la consommation des précurseurs par craquage.

Les rendements molaires en H_2 , CO , CO_2 , CH_4 , C_2H_2 , C_2H_4 et C_6H_6 sont présentés dans la figure H.4 en fonction du temps de séjour des gaz.

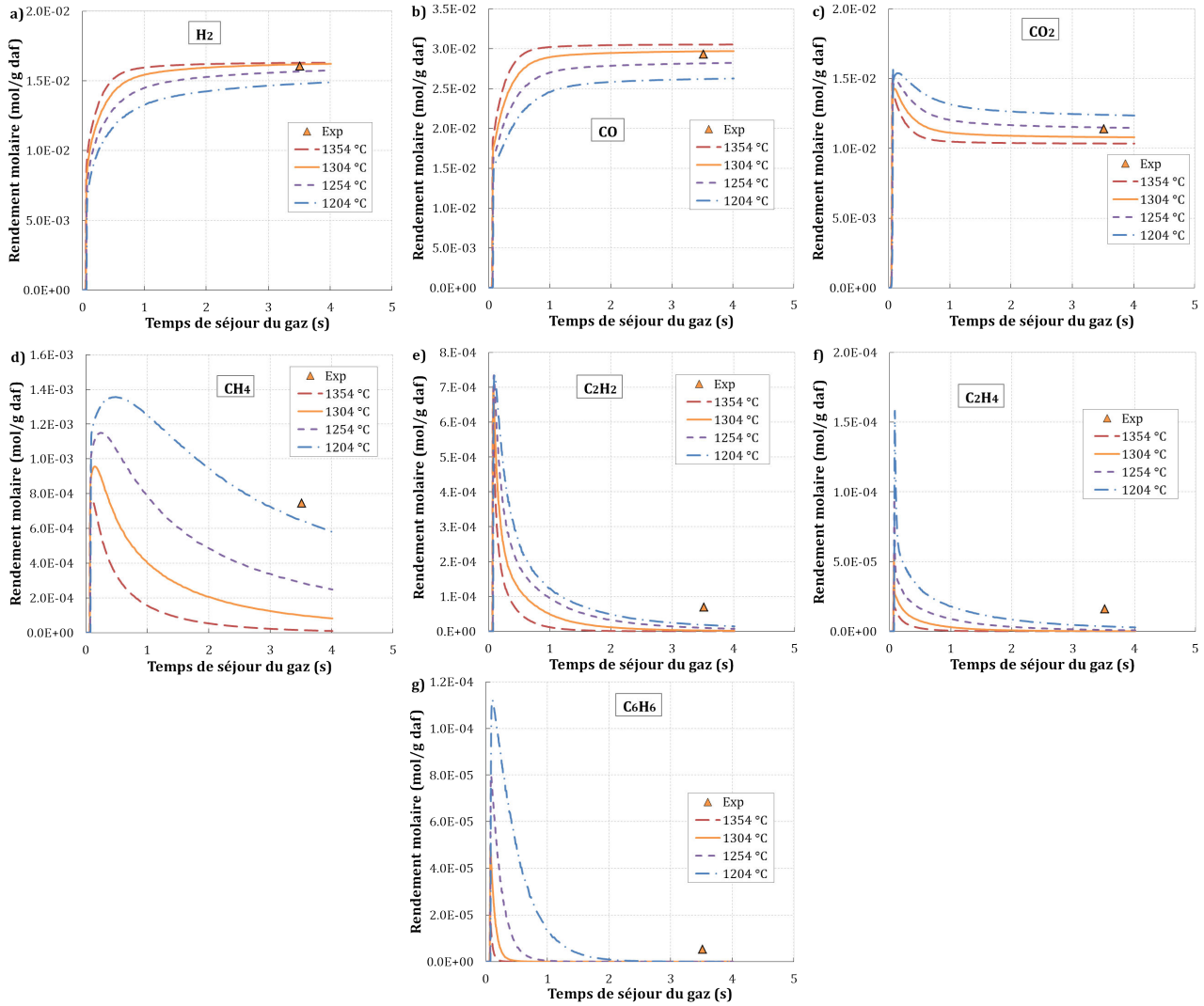


FIGURE H.4 – Rendements molaires en H₂ a), CO b), CO₂ c), CH₄ d), C₂H₂ e), C₂H₄ f) et C₆H₆ g) en fonction du temps de séjour du gaz pour différentes températures de parois

Les rendements en H₂, CO et CO₂ dépendent de la température de paroi. Les résultats de simulation qui donnent la meilleure représentation des résultats expérimentaux sont obtenus pour une température de paroi comprise entre 1254 et 1304 °C. La décroissance des rendements en hydrocarbures légers quand le temps de séjour augmente est d'autant plus rapide que la température augmente. Les meilleurs résultats sont obtenus pour une température de paroi de 1204 °C, notamment pour le CH₄.

Pour conclure sur l'influence de la température de la paroi, les effets sont proches de ceux discutés dans la section précédente. Ainsi lorsque la température augmente la conversion du carbone en gaz augmente mais les rendements en hydrocarbures diminuent. Le choix de la température mesurée à mi-hauteur dans le réacteur comme consigne aux parois (1304 °C dans le cas discuté ici) semble être le meilleur compromis pour représenter au mieux les rendements en gaz majoritaires et en CH₄.

Gazéification de biomasse en réacteur à flux entraîné : études expérimentales et modélisation

Ce travail porte sur l'étude de la gazéification de biomasse en Réacteur à Flux Entraîné (RFE), dans le contexte du développement de procédés pour la production de biocarburants de deuxième génération. L'objectif de cette thèse est de modéliser les différents phénomènes qui régissent la conversion de la biomasse dans des conditions représentatives d'un RFE.

La pyrolyse et la gazéification de particules de hêtre de taille comprise entre 315 et 415 μm ont été étudiées entre 800 et 1400 °C en four à chute de laboratoire. L'influence de l'ajout de H_2O , de CO_2 et de O_2 sur les produits de gazéification a été explorée, et les essais ont été simulés à partir d'un modèle 1D. L'ajout de H_2O ou de CO_2 permet de diminuer les rendements en char de manière significative. En phase gaz, l'influence principale de ces deux espèces est la modification de la composition en espèces majoritaires avec la réaction de gaz à l'eau. L'ajout de O_2 a pour effet d'améliorer la conversion du carbone de la biomasse en gaz, et de réduire de manière significative la production de suies et de char. Le modèle, basé sur une chimie détaillée, permet de simuler ces essais de façon très satisfaisante sur toute la gamme de variation des conditions opératoires.

La pyrolyse et la gazéification de particules de hêtre tamisées entre 1,12 et 1,25 mm a été étudiée en présence de O_2 . À 800, 1000 et 1200 °C, la conversion de ces « grosses » particules est plus faible que celles des petites particules, mais à 1400 °C la taille de particule n'a pas d'influence.

Enfin, une étude expérimentale a été menée dans un RFE pilote pour étudier l'influence de la quantité de O_2 , de la taille de particule et de la pression sur la gazéification de particules de bois. Ces essais ont été simulés de façon satisfaisante en adaptant le modèle 1D.

Mots-clés : Biomasse, Gazéification, Réacteur à flux entraîné, Modélisation, Taille de particule, Four à chute

Biomass gasification in entrained flow reactor : experiments and modeling

The present work deals with biomass gasification in Entrained Flow Reactor (EFR) in the context of the development of new Biomass-to-Liquid processes. The objective of this study is to develop a comprehensive model to better understand the phenomena controlling biomass gasification in conditions representative of an EFR.

Biomass pyrolysis and gasification of beech particles sieved between 315 and 450 μm have been studied between 800 and 1400 °C in a drop tube furnace. The influence of H_2O , CO_2 and O_2 addition on gasification products has been investigated and the tests have been simulated with a 1D model. The addition of H_2O or CO_2 leads to a significantly lower char yield. The main influence of these two oxidants in gas phase is the modification of major species composition with water gas shift reaction. With the addition of O_2 , the carbon conversion into gas is improved and the char and soot yields are significantly lower. The simulations are in very good agreement with the experimental results.

Biomass pyrolysis and gasification of beech particles sieved between 1.12 and 1.25 mm have been studied in presence of O_2 . Between 800 and 1200 °C the carbon conversion into gas is lower than with the smaller particles but at 1400 °C the particle size has no influence.

At last, the influence of O_2 addition, particle size and pressure on biomass gasification has been studied in a pilot scale EFR. These experimental results have been satisfactorily simulated by adapting the 1D model.

Keywords : Biomass, Gasification, Entrained flow reactor, Modelling, Particle size, Drop tube furnace